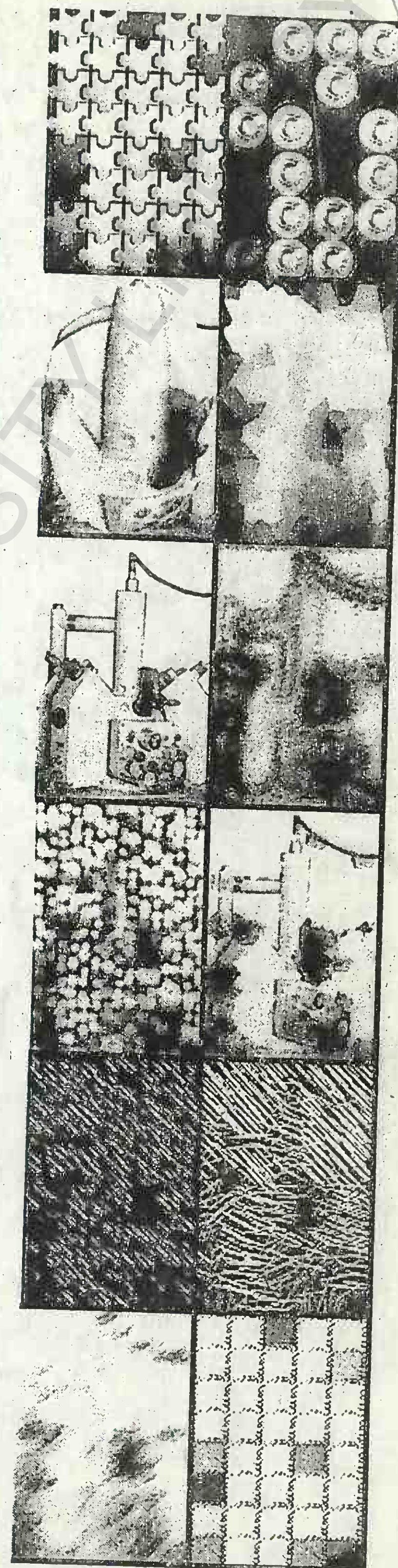
gheorghe DAMIAN

TEHNICI de ANALIZĂ





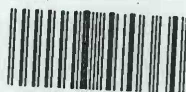
Editura UNIVERSITĂȚII DE NORD
BAIA MARE
2003

GHEORGHE DAMIAN

TEHNICI de ANALIZĂ



Editura UNIVERSITĂȚII DE NORD
BAIA MARE
2003



Referenţi ştiinţifici:
Prof. univ. dr. LUCREŢIA GHERGARI Universitatea Babeş-Bolyai Cluj-Napoca
Prof. univ. dr. LUCIAN MATEI Universitatea Bucureşti
Prof. univ. dr. ing. VIOREL POP Universitatea de Nord Baia Mare

2003 Editura Universităţii de Nord Baia Mare
Consilier editorial: Săluc Horvat
Redactor de carte: Smaranda Oancea

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale
DAMIAN, GHEORGHE
Tehnici de Analiză / Gheorghe Damian; Editura Universităţii de Nord Baia Mare, 2003, 220 p., cm: 23/16
Bibliogr. p 219
ISBN: 973-8133-55-6

Coperta: Iepure Gheorghe

Culegere computerizată şi tehnoredactare
Floarea Damian, Viorica Lazăr, Lucica Ciaca

Universitatea de Nord Baia Mare
Str. Dr. Victor Babeş 62/A
4800 Baia Mare

CUPRINS

1. INTRODUCERE 9
2. DETERMINĂRI MICRODURIMETRICE 13
2.1. Introducere 13
2.2. Descrierea aparatului 13
2.3. Montarea microdurimetrului 14
2.4. Centrarea amprentei după impresiunea unei probe 15
2.5. Pregătirea probelor pentru măsurarea microdurităţii 15
2.6. Alegerea sarcinii 16
2.7. Desfăşurarea mersului lucrărilor 17
2.8. Măsurarea impresiunii de examinat 17
2.9. Evaluarea rezultatelor 18
2.10. Evaluarea durităţii prin reducere la o valoare standard 19
2.11. Erori mai importante în măsurarea microdurităţii 21
3. ANALIZA METALOGRAFICĂ CANTITATIVĂ 23
3.1. Analizorul automat de imagini „Quantimet 720" 24
3.2. Definiţii şi notaţii utilizate în analiza automată de imagini 27
3.3. Determinarea dimensiunilor la microscop 29
4. ANALIZA CU MICROSONDA ŞI MICROSCOPUL ELECTRONIC 31
4.1. Introducere 31
4. 2. Principul metodei 31
4.3. Părţile componente şi principiul de funcţionare 34
4.3.1. Corpul sondei 35
4.3.2. Sistemul de iluminare 35
4.3.3. Lentilele 35
4.3.4. Fantele limitatoare 36
4.3.5. Camera probei 36
4.3.6. Spectrometrul şi cristalul analizor 36
4.3.7. Detectorii 37
4.3.8. Microscopul de poziţionare 39
4.3.9. Dispozitiv scanning 40
4.3.10. Pompele de vid şi vid înalt 40
4.3.11. Tabloul de comandă 40
4.3.12. Calculatorul de proces 40
4.3.13. Imprimanta şi monitorul 40
4.4. Formarea imaginii în microscopie electronică 41
4.4.1. Formarea imaginii şi a contrastului în sistemul CEM 41
4.4.2. Formarea imaginii şi contrastul în SEM 42
4.5. Tipuri de microscoape şi microsonde electronice 45
4.5.1. Microscoapele electronice convenţionale sau de transmisie (CEM,TEM) 45

4.5.2. Microscoapele electronice cu baleiaj – SEM....46
4.5.3. Microsonda electronică....48
4.6. Analizele cantitative şi calitative efectuate la microsondă....57
4.6.1. Microanaliza calitativă de radiaţii X cu WDS la microsonda electronică....58
4.6.2. Microanaliza semicantitativă....59
4.6.3. Microanaliza cantitativă de radiaţii X. Corecţia ZAF....60
4.6.4. Microanaliza cu EELS....61
4.6.5. Analiza calitativă şi cantitativă cu spectrometre de tip EDS....61
4.7. Aprecierea generală a metodei....64
5. METODE DE ANALIZĂ CU AJUTORUL RAZELOR X....65
5.1. Date generale....65
5.2. Obţinerea radiaţiilor X....67
5.3 FLUORESCENŢA DE RAZE X....69
5.3.1. Principiul metodei....69
5.3.2. Descrierea sistemului instrumental de fluorescenţă de raze X....70
5.3.2.1. Sursa de raze X excitatoare....71
5.3.2.1.1. Spectrul continuu....72
5.3.2.1.2. Spectrul caracteristic....73
5.3.2.1.3. Spectrul de fluorescenţă....74
5.3.2.2 Suportul probei....74
5.3.2.3. Goniometrul şi cristalul analizor....74
5.3.2.4. Detectoarele de radiaţii....76
5.3.2.4.1. Detectoarele cu gaz....77
5.3.2.4.2. Detectoarele cu fluorescenţă....78
5.3.3. Prepararea probelor pentru analiză....79
5.3.3.1. Metoda fuziunii....80
5.3.3.2. Metoda soluţiilor....80
5.3.3.3. Metoda soluţiilor solide....80
5.3.3.4. Metoda pulberilor....80
5.3.4. Determinarea şi dozarea elementelor prin fluorescenţă de raze X....81
5.3.4.1. Analiza calitativă....81
5.3.4.2. Analiza cantitativă prin fluorescenţă de raze X....83
5.3.4.2.1. Măsurarea intensităţii radiaţiilor X....84
5.3.4.2.2. Metoda analizei directe....84
5.3.4.2.3. Metoda standardelor externe....84
5.3.4.2.4. Metoda standardelor interne....85
5.3.4.2.5. Metode bazate pe diluţia probei....85
5.3.5. Aprecierea generală a metodei....85
5.4. DIFRACŢIA RAZELOR X....87
5.4.1. Metode de analiză prin difracţia razelor X....87
5.4.1.1. Conceptul de difracţie raze X prin cristale....87
5.4.1.2. Metode de analiză a cristalelor în raze X....90
5.4.2. Metoda de difracţie cu cristal staţionar....90
5.4.3. Metoda de difracţie cu cristal rotit (mobil)....92
5.4.4. Metoda de difracţie prin policristale....92
5.4.4.1. Metoda Debye – Scherrer....93
5.4.4.1.1. Camera de focalizare....93

5.4.4.1.2. Pregătirea probei pentru analiză....94
5.4.4.1.2.1. Confecționarea preparatului....94
5.4.4.1.2.2. Influența grosimii preparatului....95
5.4.4.1.3. Montarea preparatului în camera Debye – Scherrer....95
5.4.4.1.4. Fixarea filmului....95
5.4.4.1.5. Înregistrarea diagramei....96
5.4.4.1.6. Prezentarea diagramei Debye – Scherrer....96
5.4.4.1.7. Interpretarea debyegramelor....96
5.4.4.2. Metoda difractometrică (Bragg-Brentano)....100
5.4.4.2.1. Părțile componente și principiul difractometrului....100
5.4.4.2.2. Obținerea preparatului....102
5.4.4.2.3. Înregistrarea difractogramei....103
5.4.4.2.4. Factori care influențează calitatea difractogramei și reproductibilitatea analizei....103
5.4.4.2.5. Prelucrarea diagramei....104
5.4.4.2.6. Citirea difractogramei....104
5.4.4.2.7. Determinarea intensității liniilor de difracție....106
5.4.4.2.8. Aplicații ale analizei prin difracție de raze X....108
5.4.4.2.8.1. Analiza calitativă de fază....108
5.4.4.2.8.2. Analiza cantitativă....111
5.4.4.2.8.3. Analiza structurală....112
5.4.4.2.8.4. Determinarea tensiunilor în materiale metalice prin difracție de radiații X....113
5.4.4.2.8.5. Determinarea austenitei rezidual prin difracție de raze X....115
5.4.4.2.8.6. Determinarea mărimii de grăunte prin difracție de raze X....115
5.4.4.2.8.7. Analiza difractometrică la temperaturi înalte....116
6. SPECTROSCOPIA DE ABSORBȚIE ÎN INFRAROȘU (IR)....117
6.1. Introducere....117
6.2. Bazele teoretice ale metodei....117
6.3. Aparatura....119
6.4. Modul de funcționare a spectrometrelor în infraroșu....121
6.5. Pregătirea probelor....122
6.5.1. Pregătirea probelor gazoase....122
6.5.2. Pregătirea probelor lichide....122
6.5.3. Prepararea probelor solide....123
6.5.3.1. Mojararea probelor....123
6.5.3.2. Prepararea probelor....123
6.6. Interpretarea spectrelor de absorbție în IR....123
6.6.1. Interpretarea calitativă a spectrelor IR....125
6.6.2. Interpretarea cantitativă....125
6.7. Aplicarea spectroscopiei IR la studiul mineralelor și materialelor artificiale....125
6.8. Relațiile structură-spectrul IR....125
6.9. Relațiile chimism-spectrul IR....126
6.10. Determinarea conținutului de carbon și sulf din fonte și oțeluri....126
6.10.1. Principiul de lucru cu analizorul de gaze în IR pentru determinarea carbonului și sulfului....126
6.10.2. Principiul de lucru cu analizorul de gaze în IR....128

6.10.3. Determinarea rapidă a conținutului de carbon de pe suprafețe metalice..... ..129
6.11. Aprecierea generală a metodei.......... ..130
7. ANALIZA POLAROGRAFICĂ.......... ..131
7.1. Principii generale.......... ..131
7.2. Analiza polarografică calitativă.......... ..133
7.3. Analiza polarografică cantitativă.......... ..133
7.4. Aparatura în analiza polarografică.......... ..135
8. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ.......... ..139
8.1. Principii generale.......... ..139
8.2. Părțile componente ale unui spectrometru de absorbție atomică.......... ..142
8.2.1. Sursa de radiații.......... ..142
8.2.2. Modalități de atomizare a probei.......... ..145
8.2.2.1. Atomizarea cu flacără.......... ..145
8.2.2.2. Atomizarea prin procedee fără flacără.......... ..146
8.2.3. Sisteme de izolare și selectare a lungimii de undă.......... ..147
8.2.4. Sistemul de fotodetecție (fotodetectori).......... ..149
8.2.5. Sistemele de prelucrare a semnalului.......... ..150
8.3. Practica spectrometriei de absorbție atomică.......... ..150
8.3.1. Procedee de trecere în soluție a probelor.......... ..150
8.3.1.1. Dezagregarea pe cale umedă.......... ..151
8.3.1.2. Dezagregarea pe cale uscată.......... ..151
8.3.2. Metode de analiză utilizate în spectrometria de absorbție.......... ..151
8.3.2.1. Analiza calitativă.......... ..152
8.3.2.2. Analiza cantitativă.......... ..152
8.4. Aprecierea generală a metodelor spectrometrice, de absorbție atomică.......... ..154
9. ANALIZA SPECTROMETRICĂ DE EMISIE.......... ..155
9.1. Principiul analizei spectrometrice de emisie.......... ..155
9.2. Aparatura de lucru.......... ..156
9.2.1. Sursa de emisie.......... ..156
9.2.2. Sistemul de separare a emisiei.......... ..164
9.2.2.1. Filtrele.......... ..164
9.2.2.2. Sisteme de dispersie cu prisme.......... ..165
9.2.2.3. Sisteme de dispersie prin rețea.......... ..167
9.2.3. Receptorul de radiații.......... ..168
9.2.4. Sisteme de construcție ale spectrografului de emisie.......... ..171
9.2.5. Sisteme pentru analiza simultană multielemente în sistem ICP – AES.......... ..173
9.3. Efectuarea analizei spectrale.......... ..174
9.3.1. Analiza calitativă.......... ..175
9.3.2. Analiza cantitativă.......... ..176
9.3.2.1. Principiile analizei cantitative.......... ..176
9.3.2.2. Etaloane utilizate pentru analiza spectrală cantitativă.......... ..177
9.3.2.3. Metodologiile de determinare semicantitativă.......... ..177
9.3.2.4. Metode cantitative fotometrice.......... ..178
9.3.2.5.Utilizarea calculatorului în spectrometria de emisie.......... ..179
9.4. Caracteristicile analizei spectrale de emisie.......... ..180
9.5. Aprecierea generală a metodei.......... ..180

10.MĂSURAREA TEMPERATURII MATERIALELOR METALICE INCANDESCENTE ŞI A TOPITURILOR METALICE 182
10.1. Date generale 182
10.2. Măsurarea temperaturii cu pirometre termoelectrice 183
10.2.1. Principalele tipuri de termocupluri 183
10.2.2. Termocupluri speciale pentru măsurarea temperaturii metalelor lichide 186
10.2.3. Construcţia milivoltmetrelor pirometrice 187
10.3. Măsurarea temperaturii materialelor metalice după radiaţia lor termică 189
10.3.1. Pirometre de radiaţie totală 191
10.3.2. Pirometre de culoare 192
11. ANALIZA TERMICĂ 195
11.1. Introducere 195
11.2. Clasificarea metodelor termice de analiză 195
11.3. Metoda de analiză termică diferenţială (DTA) 196
11.4. Gravimetria termică (GT) 197
11.5. Gravimetria termică diferenţială (GTD) 198
11.6. Gravimetria termică derivată (DTG) 199
11.7. Derivatografia termică 200
11.8. Factori ce influenţează analiza termică 201
11.8.1. Natura şi geometria creuzetelor 201
11.8.2. Acoperirea sau descoperirea probei 203
11.8.3. Influenţa gradului de mojarare a probei 203
11.8.4. Densitatea sau gradul de tasare a probei 204
11.8.5. Cantitatea probei luată în lucru 204
11.8.6. Substanţa termică inertă 204
11.8.7. Acţiunea atmosferei din cuptor asupra reacţiilor 205
11.9. Interpretarea curbelor termice 205
11.9.1. Interpretarea calitativă a curbei DTA 205
11.9.2. Interpretarea cantitativă a curbei DTA 206
11.9.3. Interpretarea curbelor TG şi DTG 208
11.9.4. Interpretarea concomitentă a curbelor DTA, DTG şi TG 209
Capitolul 12. DETERMINAREA CARACTERISTICILOR ELECTRICE ŞI MAGNETICE ALE MINERALELOR 211
12.1. Determinarea potenţialului de electrod 211
12.1.1. Generalităţi 211
12.1.2. Realizarea electrozilor minerali de sulfuri şi modul de lucru 212
12.2. Potenţialul electrocinetic 212
12.2.1. Generalităţi 212
12.2.2. Potenţialul electrocinetic (zeta) 213
12.2.3. Măsurarea lui zeta prin metoda potenţialului de curgere 214
12.3. Determinarea susceptibilităţii magnetice 215
Bibliografie 219

1. INTRODUCERE

Pentru stabilirea compoziției mineralogice și chimice a mineralelor, rocilor și materialelor naturale și artificiale precum și a structurii acestora se impune cunoașterea unor metode și tehnici de determinare. Aceste tehnici de analiză au devenit strict necesare, aproape normale, în domeniile în care materia și materialele trebuie privite mai în adâncul lor, în profunzime. Dezvoltarea societății și în special a științei și tehnologiilor, se bazează pe cunoașterea tehnicilor analitice, a materialelor și materiilor prime. Dezvoltarea științei materialelor se bazează în primul rând pe posibilitățile de dezvoltare a acestor tehnici.

Metodele și tehnicile analitice permit analiza unor probe extrem de complexe cu un număr mare de componenți și în concentrații ce variază de la zeci de procente la părți pe milion uneori la sub o parte pe milion. Aceste tehnici se pot utiliza în diverse domenii științifice: știința materialelor, geologie (mineralogie, geochimie, zăcăminte), chimie, biologie, protecția și ingineria mediului. Foarte multe din aceste tehnici sunt capabile să furnizeze date utile pentru controlul rapid al unor procese tehnologice.

Producerea de materiale speciale sau materiale noi, procesarea diverselor materiale prin turnare și deformări plastice, ca și metalurgia pulberilor impune cunoașterea și utilizarea de echipamente care să permită controlul și atestarea calității acestora. În acest scop, pe lângă aparatura de microscopie optică cantitativă trebuie utilizate și microscopia electronică, difracția razelor X, fluorescența razelor X spectrometria de absorbție atomică și de emisie.

Toate aceste aparate și instalații reprezintă în fapt laboratoare de mare complexitate. În prezent se cunosc echipamente moderne și sofisticate echipate cu calculatoare electronice de proces, destinate stocării, prelucrării rapide și precise a informațiilor, precum și a interpretărilor statistico-matematice a rezultatelor analitice. Prin echiparea aparatelor cu calculatoare de proces se exclud unele operații care necesitau un mare volum de muncă prin folosirea unui număr mare de operatori manuali. Aparatura necesară are un cost ridicat care este compensat de rapiditatea mare a determinărilor și de exactitatea rezultatelor. Laboratoarele moderne sunt astfel echipate încât sunt specializate într-un anumit domeniu analitic. Acestea trebuie să fie astfel organizate încât să permită realizarea unui flux informațional eficient.

Tehnicile de analiză sunt metode care se bazează pe unele proprietăți fizice, pe structura materialelor, pe conductibilitatea termică și în special pe interacțiunea materialelor cu anumite radiații. Foarte multe din aceste tehnici pentru a determina concentrația, utilizează etaloane cu o compoziție și o structură foarte bine determinată. În aceste cazuri se compară semnalul etalonului cu semnalul provenit de la material analizat.

Dezvoltarea tehnicilor de analiză și investigare a materialelor se bazează pe dezvoltarea științelor în general și a celor tehnice în special, dintre care un loc special îl are dezvoltarea informaticii și a electronicii.

Descoperirea și valorificarea substanțelor minerale utile necesită și cunoașterea unor tehnici de analiză și determinare mult mai complexe decât cele clasice reprezentate în esență prin metodele optice-microscopice. Dezvoltarea explozivă a mineralogiei și științei

materialelor la sfârşitul secolului trecut s-a datorat utilizării pe scară largă a acestor tehnici analitice.

Stadiul actual al dezvoltării acestor tehnici este foarte greu de precizat şi de urmărit în acelaşi timp. Toate laboratoarele care utilizează aceste tehnici analitice sunt supuse unui adevărat asalt al noilor tehnici elaborate pe parcurs. Foarte puţine laboratoare reuşesc să ţină pasul cu toate tehnicile elaborate deoarece aparatura este foarte scumpă. Din acest motiv au apărut laboratoare specializate pentru o anumită tehnică analitică. Aproximativ după cinci ani de utilizare multe din aceste aparate sunt considerate uzate moral pentru că apar altele mult mai performante. Din acest motiv aceste aparate trebuie exploatate la maximum într-un timp foarte scurt.

În momentul actual principalele direcţii de evoluţie al instrumentelor utilizate ar fi următoarele:

- scurtarea timpului analitic;
- utilizare pe scară largă a calculatoarelor de proces;
- schimbarea modului de afişare prin utilizarea de monitoare cuplate la calculatorul de proces;
- introducerea aparatelor multicanal capabile să efectueze simultan mai multe analize identice pe seturi diferite de probe;
- mărirea numărului de determinări pe aceeaşi probă;
- efectuarea de analize complexe prin utilizarea mai multor tipuri de radiaţii (la microsonda electronică, efectuarea analizei chimice concomitent cu difracţia de raze X).

Pentru realizarea acestei lucrări s-au utilizat şi prelucrat materiale din literatura de specialitate din ţară şi din străinătate, precum şi o serie de prospecte cu descrierea diverselor aparaturi analitice. La redactarea lucrării s-au utilizat materiale provenite din activitatea de cercetare a autorului, în special pentru difracţia razelor X, microscopie electronică, microduritate, analiza termică şi fluorescenţă în infraroşu.

Din acest motiv am încercat să prezint o serie de informaţii primare şi de sinteză despre principalele tehnici analitice utilizate în foarte multe domenii de cercetare şi activitate industrială. Metodele de investigare abordate, cu toată diversitatea analitică şi complexitatea de interpretare reprezintă piatra de încercare în domeniile ştiinţei materialelor şi geologiei.

Lucrarea a fost concepută în aşa fel încât să fie utilă unui număr cât mai mare de specialişti care se iniţiază în cunoaşterea tehnicilor de analiză. Acest manual se adresează studenţilor şi specialiştilor care lucrează în domeniul metalurgiei, ştiinţei materialelor, geologiei şi ingineriei mediului. Prin parcurgerea acestui material se pot însuşi cunoştinţele teoretice şi practice, care să le permită identificarea mineralelor ce intră în componenţa minereurilor şi a substanţelor nemetalifere. Obţinerea de noi materiale pleacă de la cunoaşterea şi înţelegerea acestor tehnici analitice.

Toate tehnicile de investigare, indiferent de scopul analitic urmărit de acestea, tratează într-o manieră logică şi didactică principiul metodei, descrierea aparaturii, efectuarea determinărilor, pregătirea probelor pentru analiză, interpretarea calitativă şi cantitativă a analizelor efectuate, precum şi o apreciere generală a fiecărei metode. Sunt descrise o serie de metode de determinare a unor proprietăţi fizice ale mineralelor şi materialelor, de determinare a compoziţiei mineralogice, dar şi metode de investigare care să redea compoziţia chimică a probelor. Spaţiul rezervat fiecărei tehnici analitice corespunde în cea mai mare parte cu ponderea pe care o au acestea în domeniile de interes. O atenţie deosebită a fost acordată metodelor care oferă informaţii asupra compoziţiei fazale şi care permit elucidarea structurii interne.

În prima parte a lucrării sunt prezentate metodele metalografice cantitative şi

determinările de microduritate extrem de utile în activitatea de cercetare metalurgică şi în studiul mineralelor metalice.

Microscopia electronică este o tehnică extrem de utilă şi din acest motiv i s-a acordat o atenţie deosebită. Determinările de structură de mare rafinament a materialelor precum şi studiul suprafeţelor de ruptură se pot realiza cu predilecţie prin intermediul microscopului electronic. Determinări microchimice pe microincluziuni în materialele metalice, ceramice şi minerale de dimensiuni submicroscopice se pot realiza cu ajutorul microsondei electronice. Aceste determinări au avantajul că, suprafaţa materialului pe care se face analiza este selectată la microscop şi avem siguranţa că acel material nu este impurificat cu alt component. De asemenea microsonda permite efectuarea de analize de distribuţie a elementelor într-un material artificial sau natural.

Foarte importante sunt tehnicile analitice ce utilizează razele X. Fluorescenţa razelor X permite efectuarea de determinări chimice într-un larg spectru de concentraţii, atât pe materiale solide cât şi pe lichide. Avantajul mare al acestei tehnici este că are un caracter nedistructiv al probei. Determinările structurale se pot efectua prin intermediul difracţiei de raze X. De asemenea această metodă permite identificarea componenţilor minerali dintr-o probă policristalină, prin compararea spectrului de difracţie de raze X cu spectre etalon din fişiere. Prin difracţia de raze X se pot efectua şi determinări cantitative.

O atenţie deosebită a fost acordată metodelor spectrometrice: absorbţia atomică şi analiza spectrală de emisie. Prin aceste metode se pot efectua determinări chimice pe diverse tipuri de materiale, minerale, roci, minereuri. Prin analiza spectrală se pot efectua determinări până la conţinuturi extrem de mici (uneori sub 1 ppm). Aceste metode sunt extrem de utile şi în domeniul protecţiei mediului. Prin utilizarea calculatorului de proces aceste tehnici analitice au devenit foarte rapide şi extrem de eficiente. Utilizarea torţelor de plasmă în analiza spectrometrică permite efectuarea de analize la conţinuturi sub 1 ppm, inclusiv pentru pământuri rare.

Spectrometria de absorbţie în infraroşu permite efectuarea de analize pentru materiale şi minerale amorfe, ceramice şi nemetalifere. De asemenea sunt extrem de utile determinările de temperatură pe materiale incandescente şi topituri metalurgice, pentru conducerea proceselor tehnologice. Analiza termică permite efectuarea de determinări pe unele materiale utilizate în procesele metalurgice, dar şi pe materiale şi minerale nemetalifere.

Determinările de susceptibilitate magnetică sunt extrem de utile pentru controlul unor materii prime utilizate în industria metalurgică, dar şi în domeniul activităţii geologice.

Trăiesc cu speranţa că această lucrare va fi foarte utilă studenţilor cât şi celor care activează în domeniul cercetării ştiinţifice sau în unele laboratoare industriale. Cartea a beneficiat şi de experienţa şi munca asiduă la catedră.

Autorul doreşte să exprime pe această cale mulţumiri călduroase celor care au sprijinit sub o anumită formă apariţia acestei cărţi. Mulţumesc în primul rând referenţilor ştiinţifici, Prof. univ. dr. Lucreţia Ghergari, Prof. univ. dr. Lucian Matei şi Prof. univ. dr. ing. Viorel Pop pentru aprecierile şi sugestiile efectuate asupra materialului original şi pentru întocmirea referatelor.

De asemenea adresez mulţumiri colegilor de la Universitatea de Nord Baia Mare, Conf. dr. Macovei Gh, şi Şef lucrări dr. Denuţ Ioan pentru ajutorul acordat. De asemenea adresez mulţumiri colegilor Şef lucrări drd. Iepure Gheorghe şi Şef lucrări dr. ing. Hotea Vasile de la catedra de metalurgie pentru discuţiile oportune desfăşurate pe perioada redactării acestei lucrări.

Am beneficiat şi de sprijinul moral şi material acordat de familie în elaborarea acestui

material. Mulţumesc soţiei mele Conf. dr. Floarea Damian pentru sprijinul acordat în această perioadă şi pentru osteneala cu care a reuşit să parcurgă integral paginile manuscrisului şi pentru sugestiile preţioase cu care a contribuit la apariţia acestei lucrări.

Prezenta lucrare, este desigur susceptibilă de modificări şi completări, deoarece tehnicile de analiză evoluează rapid. Din acest motiv voi fi recunoscător celor care prin observaţiile critice şi sugestiile făcute vor contribui la îmbunătăţirea unei ediţii viitoare.

Capitolul 2. DETERMINĂRI MICRODURIMETRICE

2.1. Introducere

Duritatea materialelor şi mineralelor se poate determina prin mai multe procedee:

- duritatea la zgâriere, se determină prin zgârierea probelor cu diverse etaloane, şi se compară cu scara lui Mohs;
- duritatea la şlefuire este rezistenţa pe care o opun mineralele şi materialele la polizare şi se poate aprecia la microscop prin intermediul reliefului;
- microduritatea la penetrare este rezistenţa pe care o opune un material sau mineral la înţepare cu un obiect ascuţit.

Determinările microdurităţii la penetrare se realizează cu ajutorul unor aparate speciale denumite microdurimetre şi care se ataşează la un microscop metalografic sau calcografic.

Microdurimetrul este un aparat de precizie a cărui mare exactitate şi sensibilitate cere o manipulare corespunzătoare. Aparatul poate deveni inutilizabil la o manipulare greşită. Înainte de folosirea lui, trebuie să se citească cu atenţie modul de folosire. Microdurimetrul nu trebuie lovit şi zdruncinat. Când nu se lucrează cu microdurimetrul, acesta trebuie păstrat în cutia lui într-o poziţie răsturnată cu diamantul în jos.

Demontarea dispozitivului duce în mod inevitabil la o dereglare, care poate fi remediată. În cazul unor defecţiuni survenite din cauza manipulărilor greşite aparatul nu trebuie în nici un caz demontat.

Microdurimetrul trebuie folosit numai la o totală deschidere a diafragmei de apertură şi la lumină aprinsă. Pentru curăţirea microdurimetrului se foloseşte numai benzină curată sau xilol. Nu se întrebuinţează alcool deoarece alcoolul dizolvă chitul diamantului şi al lentilei frontale.

În cazul măsurării microdurităţii unor substanţe unsuroase sau sfărâmicioase, sau a unor materiale cu o duritate egală sau mai mare decât cea a corpului cu care se fac impresiunile, trebuie să se acorde o atenţie sporită pentru a se evita deranjamentele.

Procedeul măsurării durităţilor cu microdurimetrul într-un domeniu practic în care se poate folosi are o mare sensibilitate. Deoarece primele dispozitive au fost realizate de către firma Vickers, microduritatea la înţepare se mai numeşte şi microduritatea Vickers.

2.2. Descrierea aparatului

Microdurimetrul este constituit din dispozitivul optic şi dispozitivul de penetrare. Dispozitivul optic este compus din sistemul optic al microscopului la care se ataşează un ocular special cu scală gradată.

Ocularul se compune dintr-un micrometru ocular şi se aseamănă din punct de vedere al construcţiei cu un micrometru cu şurub. Se deosebeşte însă de acesta, prin posibilitatea de

centrare a ocularului pe tubul de suport. La aducerea la zero a micrometrului, firele reticulare formează o cruce, (Fig. 2.1a), în orice altă poziție spre dreapta formează un pătrat, (Fig. 2.1b). Firele reticulare servesc pentru măsurarea impresiunilor de formă pătrată lăsate de diamantul microdurimetrului. O rotire completă cu 100 de unități, corespunde la o unitate a ocularului de măsurat. Dispozitivul optic al micrometrului se compune dintr-un ocular de compensație 15 X.

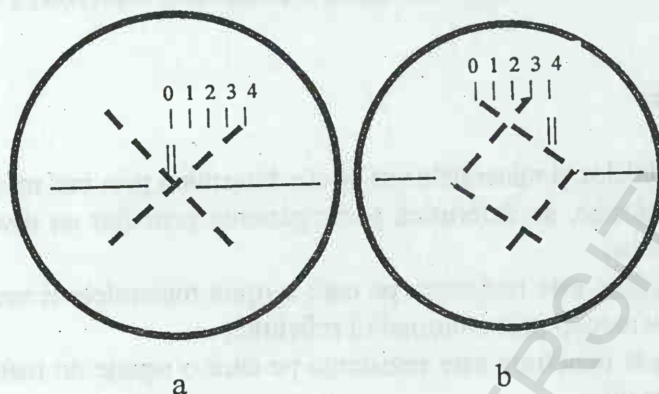


Fig. 2.1. Schema ocularului de măsură.

Domeniul în care se pot efectua măsurători cu microdurimetrul este de cca. 0,2 g. Desigur amprentele în această situație nu pot fi măsurate fără erori. De remarcat este faptul că măsurarea durității pe cristale mai dure cum se întâlnesc în cazul abrazivelor și în metalurgia metalelor dure poate fi extinsă chiar dacă nu se cunoaște limita deteriorării diametrului amprentei.

Dispozitivul de penetrare este constituit din mecanismul de încărcare cu greutăți și sistemul de prindere a prismei de diamant. Prisma de diamant are un unghi de deschidere de 136°. Acest mecanism al microdurimetrului se află într-o cutie de lemn împreună cu toate piesele accesorii.

Microdurimetrul este foarte sensibil și de aceea necesită o îngrijire specială. Zdruncinăturile puternice în special cele cauzate prin cădere sau prin demontarea aparatului duc la dereglarea sau chiar la distrugerea sa. Interiorul microdurimetrului este ferit de praf și nu trebuie curățat.

2.3. Montarea microdurimetrului

Microdurimetrul se așează pe microscopul Amplival Pol U în locul revolverului cu obiective după ce masa de suport pentru eșantioane a fost adusă în poziția sa cea mai îndepărtată de obiective. La folosirea microdurimetrului trebuie ca suportul microscopului să fie fixat fără oscilații. Obiectivul utilizat la microdurimetru este cel de 25 ori, pentru suprafețe lustruite. Montarea și manipularea trebuie făcută cu mare atenție.

După ce tubul ocular al microscopului a fost schimbat cu tubul ocularului microdurimetrului, iar ocularul respectiv a fost fixat pe acest punct la locul potrivit, scala indicatorului de greutate se va putea recunoaște imediat prin trecerea luminii prin ocular. Imaginea scalei se reglează prin mișcarea spre dreapta și apoi prin mișcarea inelului superior. Imaginea scalei indicatorului de greutate trebuie să apară în ocular cât mai clară. Poziția

punctului zero de pe scală este reglată cu două şuruburi fixate pe ocular. Se recomandă să nu se regleze linia de zero a scalei pe reticulul ocularului, ci puţin deasupra.

2.4. Centrarea amprentei după impresiunea unei probe

La măsurarea microdurităţii se vor evita suprafeţele lustruite cu o structură puternic pregnantă, sau cu o culoare de atac închisă, deoarece găsirea impresiunii pentru măsurarea ei poate produce greutăţi. Se coboară atunci masa sub observaţie continuă în ocular. La un moment dat apare imaginea structurii în plină luminozitate. Din această cauză se formează o imagine clară a câmpului diafragmei de luminat pe obiectiv numai în câmpul obiectivului. În această poziţie imaginea proiectată de obiectiv acoperă imaginea scalei, care este mult mai slab luminată. Imaginea scalei este din nou vizibilă de îndată ce iluminarea prin obiectiv este anulată de apropierea sau depărtarea obiectivului. Se observă deci că imaginea obiectivului apare numai o scurtă clipă în plină luminozitate când masa este coborâtă. Această clipă nu trebuie scăpată din vedere căci există pericolul ca piramida diamantului şi părţile sensibile ale microdurimetrului să se deterioreze. În modul de funcţionare descris mai sus, microdurimetrul va fi folosit numai cu diafragma de apertură deschisă complet. Când diafragma de apertură este parţial închisă cea mai mare parte nu este iluminată, astfel că nu apare nici o imagine. Dacă se respectă aceste măsuri, imaginea structurii poate fi bine pusă la punct, fără greutate. Pentru a găsi poziţia cea mai bună efectuării determinărilor de greutate se deplasează masa în cruce a microscopului într-o poziţie optimă. Apoi se coboară şi se apropie obiectul de obiectiv până ce imaginea structurii dispare şi apare limpede imaginea scalei indicatorului de greutate. Mişcările necesare pentru imprimarea sarcinii pe obiectul cercetat vor fi dirijate la început mai eficace cu şurubul cu pasul mai mare. Ultimele diviziuni care marchează sarcini neînsemnate de ordinul de mărime egal cu un interval al scalei indicatorului de greutate, se utilizează şurubul cu pasul mic. După ce s-a produs această primă impresiune microdurimetrul este din nou îndepărtat prin învârtirea lentă a şurubului cu pasul mare, iar imaginea microstructurii apare din nou şi o dată cu ea imaginea primei impresiuni. Deoarece imaginea primei impresiuni nu va cădea de la prima încercare exact pe firele reticulare ale ocularului este necesară o cercetare a firelor reticulare. Pentru aceasta se aşează poziţia tobei micrometrului la diviziunea zero apoi cu ajutorul celor două şuruburi de reglat imaginea firelor reticulare se suprapune exact pe imaginea vârfului piramidei impresiunii.

Înainte de aceasta ocularul este rotit încât firele reticulare să fie paralele cu latura pătrată a impresiunii. Rotirea şi aşezarea lui în această poziţie se execută după deschiderea şurubului cu clemă prin care se prinde de tubul suport. După această pregătire microdurimetrul este pus la punct şi toate impresiunile vor fi plasate exact în punctul indicat de întretăierea firelor reticulare ale ocularului. Înaintea fiecărei determinări trebuie ca poziţia zero a indicatorului de greutate să fie reglată prin punerea în funcţiune a tobei ocularului de măsurat.

2.5. Pregătirea probelor pentru măsurarea microdurităţii

Pentru pregătirea probelor în vederea măsurării microdurităţii sunt valabile aceleaşi reguli ca şi în cazul probelor metalografice sau calcografice. O atenţie specială se va acorda la înlăturarea zgârieturilor de pe suprafaţa lustruită. Dacă pentru examinările metalografice obişnuite este de dorit un anumit relief al suprafeţei şlefuite, pentru examinarea cu microdurimetrul este mai avantajoasă o suprafaţă cât mai plană; cu contururile bine evidenţiate

ale componentelor, pe care se execută analiza respectivă. La şlefuirea mostrelor după o lustruire prealabilă se va acorda o atenţie deosebită la lustruire pentru a obţine o suprafaţă cât mai perfect netedă.

O atenţie specială trebuie dată la aşezarea probei pe suport. Pentru a împiedica ruperea marginii trebuie ca proba să fie îngropată într-un suport, în cazul celor mici. Suportul trebuie să fie corespunzător şi dintr-un material apropiat ca duritate cu proba. Demn de remarcat este faptul că din cauza deformării la rece în timpul apăsării cristalelor pe suport are loc o ridicare considerabilă a durităţii materialului de examinat, de aceea fixarea probei prin apăsare trebuie să se execute cu multă grijă.

Procedeul pentru fixarea mostrelor pe suporturi se foloseşte la examinarea durităţii materialelor în pulberi sau sub formă grăunţoasă. O metodă convenabilă care însă necesită o presă, constă din fixarea pulberii în nişte răşini sau alte substanţe organice. Aceste materiale trebuie să prezinte o rezistenţă suficientă după ce proba a fost modelată.

De obicei se foloseşte o matriţă în interiorul căreia se aşează prin împrăştiere materialul respectiv sub formă grăunţoasă şi apoi un liant care fixează bine materialul grăunţos supus examinării. Ca material liant se foloseşte pulberea de bachelită. Tot ansamblul se presează, din care rezultă un eşantion metalografic având forma matriţei. Eşantionul se lustruieşte apoi pe partea inferioară pe care se află fixat materialul de examinat.

În mod asemănător pot fi fixate şi alte materiale constituite din cristale mici pe care se determină duritatea pe oricare din suprafeţele cristalelor sau al sfărâmăturilor cristaline. Ca material liant se pot folosi şi alte tipuri de mase plastice. În acest caz nu mai este necesară executarea unui şlif. Această metodă este întrebuinţată la examinarea materialelor abrazive cum ar fi carbura de siliciu.

Pentru a împiedica denaturarea măsurătorilor de duritate datorită solicitărilor suprafeţelor expuse la polizare, se recomandă ca măsurarea microdurităţii să se facă pe suprafeţe de cristale nealterate mecanic. De asemenea se va căuta obţinerea acestor suprafeţe ori de câte ori este posibil. În mineralogie se recomandă în special suprafeţe de cristale crescute în mod natural.

2.6. Alegerea sarcinii

Pentru alegerea sarcinii se iau în consideraţie următoarele:

- pentru exactitatea măsurătorii trebuie ca sarcina să fie aleasă cât mai mare posibilă. Ca limită inferioară pentru sarcină se ia o valoare de la 0,2-0,3 g. În acest caz măsurarea sarcinii ca şi măsurarea unor impresiuni foarte mici are loc cu erori atât de mari, încât această valoare este aplicabilă în cazuri foarte rare;
- pe de altă parte, mărimea sarcinii este determinată de raportul dintre mărimea impresiunii şi mărimea microcristalului;
- la determinarea microdurităţii unor cristale foarte dure fixate într-un material suport de consistenţă moale este necesar ca mărimea granulelor să fie un multiplu al mărimii impresiunilor. În caz contrar cristalul dur s-ar putea sparge şi s-ar măsura astfel în mod eronat şi proprietăţile materialului de suport;
- la materialele sfărâmicioase apar în cazul unor sarcini mai mari, erori grave datorită spargerii cristalelor.

Pentru ca valoarea microdurităţii obţinute să nu fie falsificată, trebuie ca sarcina să fie atât de mare încât să nu apară spărturi mai pronunţate la formarea amprentei. La fixarea

metodei de experimentare s-a ales o măsură standard a valorii diagonalei impresiunii bine stabilită cu dimensiuni de 20 microni. Dacă măsurarea impresiunii deviază de la mărimile standard stabilite, trebuie să se facă un calcul prin intra sau extrapolare. Cum o extrapolare este nesigură trebuie ca valoarea sarcinii să rezulte astfel încât mărimea impresiunii să se afle de la început în apropierea dimensiunii de 20 microni.

2.7. Desfăşurarea mersului lucrărilor

Măsurătoarea se realizează simplu pe suprafaţa perfect lustruită după ce a fost perfect orizontalizată şi foarte bine încastrată în dispozitivul de susţinere. Se aprinde sursa de lumină. Se centrează masa mobilă a microscopului cu ajutorul şurubului de centrat (prin folosirea ocularului cu fire reticulare). Se alege suprafaţa pe care urmează să se facă determinările şi se aduce în centrul firelor reticulare. Se încarcă microdurimetrul cu greutăţi de o anumită valoare, care pentru materialul sau mineralul examinat să dea o amprentă cu diagonala în jur de 20 microni. Se deblochează sistemul cu prisma de diamant până când structura luminoasă din ocular ajunge în dreptul firului reticular orizontal. În momentul introducerii sistemului prismei de diamant în ocular se observă că structura luminoasă cade sub firul reticular orizontal. În momentul deblocării prismei se lasă greutatea pe sistemul de prindere a diamantului, iar structura luminoasă urcă deasupra firului reticular orizontal. Se manipulează micrometrul cu pas mare până începe deplasarea structurii luminoase în jos, după care se acţionează micrometrul cu pas mic, până când structura luminoasă se suprapune peste firul orizontal. Se menţine în această poziţie 20-60 secunde în funcţie de duritatea materialului de examinat. Timpul de menţinere în această poziţie este cu atât mai mare cu cât duritatea materialului este mai mare. În continuare se execută operaţiile în sens invers. Se scoate sistemul prismei cu diamant şi se introduce ocularul de observaţie. Se blochează întregul sistem al prismei cu diamant.

2.8. Măsurarea impresiunii de examinat

Măsurarea impresiunii (amprentei) se poate face direct după producere. Este posibil să se imprime mai întâi în câmpul imaginii sau în diverse alte poziţii, uşor de găsit, un număr mai mare de impresiuni care sunt imediat măsurate. La măsurătoare se vor lua în consideraţie numai procedeele de examinare pe cale uscată deoarece de multe ori nu este de dorit să se pună pe locul de măsurat lichide de imersie care nu mai pot fi îndepărtate pentru alte măsurători fără ridicarea probei de pe microscop.

Înainte de a se face măsurătoarea se reglează ocularul pentru obţinerea unei imagini clare a reţelei reticulare. După cum se ştie amprentele Vickers se măsoară în diagonală, metodă care este admisibilă pentru că, amprentele Vickers sunt de cele mai multe ori foarte mari, cu unghiuri ascuţite şi se abat puţin de la forma pătrată. În consecinţă lungimea diagonalei este o măsură suficient de exactă datorită mărimii suprafeţei amprentei. Din contră micro-impresiunile se plasează aproape exclusiv pe cristale unice şi au din cauza anizotropiei o formă ce se abate de la un pătrat perfect.

Măsurarea suprafeţei amprentei cu ocularul, are loc după centrarea mesei microscopului sau preferabil a suportului ocularului astfel ca laturile urmei să fie aşezate pe cât posibil exact paralele cu laturile impresiunii. Prin învârtirea şurubului axei ocularului se măsoară suprafaţa amprentei. La reglarea celor două unghiuri de măsură trebuie să se ţină

seama ca, pătratul amprentei de măsură să fie limitat de marginile interioare ale laturilor unghiului de măsurat după cum se arată schematic şi în figura 2.2.

Ocularul este astfel ajustat încât la poziţia zero pe toba micrometrului laturile unghiului de măsurat să nu formeze un reticul în cruce perfect, ci să fie deplasate cu o mărime egală cu grosimea liniei astfel încât să formeze un pătrat de dimensiunea zero, (Fig. 2.3.)

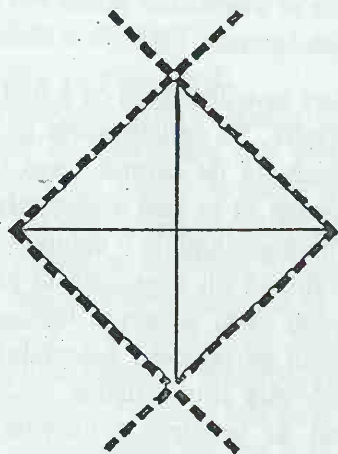


Fig. 2.2. Reglarea pătratului de măsură pe urma amprentei.

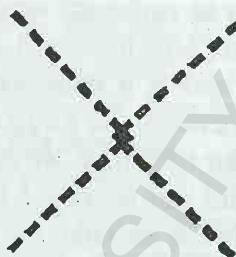


Fig. 2.3. Poziţia reţelei ocularului de măsură la poziţia zero a tobei tamburului.

Dacă urma nu este perfect pătrată cele două unghiuri de măsurat se vor regla astfel încât să formeze un pătrat egal cu suprafaţa urmei. Cu o oarecare practică această reglare se poate face cu destulă exactitate. Din figura 2.4, rezultă că pătratul de măsurat care înconjoară conturul neregulat al amprentei de măsurat are o parte ieşită în afară (a) şi o parte din suprafaţă în interiorul pătratului ce se măsoară (b). Suprafeţele (a) şi (b) vor fi apreciate ca egale. În această situaţie se măsoară cu micrometrul diagonala suprafeţei amprentei.

Efectuarea cu precizie a acestor determinări va da o valoare corectă. Greşelile de reglare subiective şi cele datorită fenomenului de difuzie care se pot ivi în acest mod de măsurare directă a lungimii diagonalei, nu trebuie să ducă la concluzia falsă că metoda măsurătorii diagonalei ar fi mai puţin precisă decât metoda planimetrării.

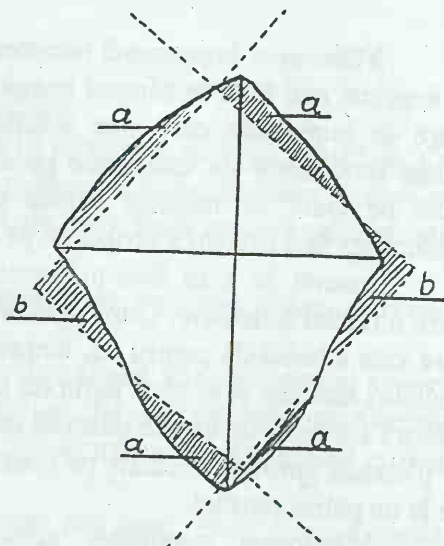


Fig. 2.4. Schema de măsurare a mărimii suprafeţelor unei urme neregulate.

2.9. Evaluarea rezultatelor

După efectuarea măsurătorilor urmează modul de evaluare a rezultatelor. Astfel se au în vedere următoarele notaţii:

P: greutatea sarcinii în g

m: numărul de diviziuni citite pe tamburul micrometrului

δ: valoarea diviziunilor micrometrului

d: lungimea diagonalei urmei de microni

β: unghiul piramidei (22°)

K: constante ale legii potențialului Meyer

n: exponentul

Hm: microduritatea în kg/mm^2

$H_{5\mu}$: microduritatea în kg/mm^2 redusă pe diagonala de 5 microni;

$H_{10\mu}$: microduritatea în kg/mm^{2}redusă pe diagonala de la 10 microni;

$H_{20\mu}$: microduritatea în kg/mm^2 redusă pe diagonala de 20 microni;

Microduritatea este dată de relația:

$$H = \frac{2P\cos\beta}{d^2} \qquad (2.1)$$

Valoarea durității este așadar proporțională cu presiunea exercitată asupra suprafeței și invers proporțional cu pătratul lungimii diagonalei. La fel ca și în cazul măsurătorilor durității Brinell microduritatea nu se referă la suprafețele pătratului de bază ci la suprafața de contact mai mare de formă piramidală. Dacă se exprimă P în kg, d în mm reiese în mod direct valoarea durității în kg/mp. Cum greutatea este măsurată în g și mărimea urmei în microni pentru calcul se utilizează formula (2.1) sub forma:

$$H_m = \frac{1855P}{d^2}\left(kg/mm^2\right) \qquad (2.2)$$

Diagonala amprentei reiese din citirea micrometrului, iar valoarea micrometrului din relația: d =mδ. Ca punct de sprijin pentru calcule rapide și aproximative ale valorii durității cât și pentru controlul cifrei de poziție servește relația (2.1). Valoarea durității se obține ca o cifră exactă atunci când greutatea se exprimă în mg și suprafața urmei în μ^2; kg/mm^2 și mg/μ^2 sunt unități de aceeași valoare. Pentru calculul numeric al valorii durității nu se impune o exactitate mai mare față de aceea care rezultă din rigla de calcul. Folosirea riglei de calcul pentru evaluare este în general de recomandat deoarece se poate obține o importantă simplificare a calculului mai ales atunci când se calculează mai multe rezultate obținute cu aceeași greutate a sarcinii. Valoarea durității este invers proporțională cu pătratul citirii pe micrometru. Exemplu de calcul:

Pentru o citire pe tamburul micrometrului m = 131,5 poate rezulta din calcul o duritate Hm = 309 kg/mm^2. Pe o riglă de calcul prin împărțire reciprocă, valoarea 131,5 este ordonată valorii 309 după cum se vede din figura 2.5. Astfel se pot citi și valori apropiate: 130, 133, 135, ș.a.m.d. la care corespund duritățile de: 317, 303, 293 ș.a.m.d. La riglele la care împărțirea reciprocă nu este posibilă rigleta mobilă se așează invers, iar citirile se pot face tot atât de simplu ca și mai sus.

2.10. Evaluarea durității prin reducere la o valoare standard

După Schultz legea similitudinii Kicksche nu este valabilă la măsurătorile durității. Microduritatea nu este o constantă ci după legea potențialelor Meyer este o funcție a mărimii amprentei. De aici rezultă relația:

$$\frac{P}{d^n} = a \qquad (2.3)$$

După legea similitudinii a lui Kicksche ar trebui ca exponentul n să fie egal cu 2. Practic n este mai mic decât 2. De aici reiese că duritatea este diferită și în funcție de mărimea

amprentei. Pentru a se micşora nesiguranţa în legătură cu evaluarea durităţii, aceasta va fi raportată la mărimea amprentei standard cu diagonalele de 5, 10 sau 20 microni, iar aceste valori ale durităţii vor fi date în sensul valorilor microdurităţii. Simbolurile sunt: $H_{5\mu}$, $H_{10\mu}$, $H_{20\mu}$.

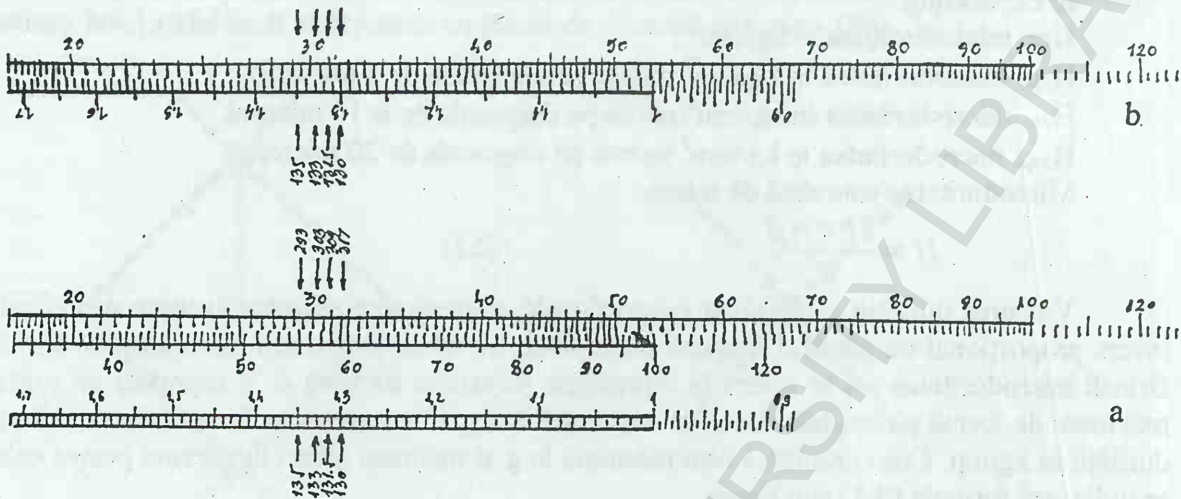


Figura 2.5. Reglarea riglei de calcul cu părţi reciproce (a) în comparaţie cu rigla de calcul obişnuită (b).

Stabilirea acestei valori a durităţii ca şi a exponentului n, a cărei valoare trebuie cunoscută, se întrebuinţează o nomogramă când există o legătură între valoarea microdurităţii şi valoarea durităţii Vickers. Din relaţia (2.3) reiese:

$$\log P = \log a + n \log d \qquad (2.4).$$

Dacă se stabileşte valoarea pentru P şi d, rezultate dintr-un şir de măsurători de duritate cu greutăţi diferite şi se înscriu într-un sistem de coordonate logaritmice, (Fig. 2.6) o reprezentare a funcţiei (2.4) este o dreaptă cu panta n (dreapta Meyer). Din relaţiile (2.1) şi (2.3) rezultă :

$$Hm = kd^{n-2} \qquad (2.5)$$

sau aplicând logaritmii:

$$\log Hm = \log k + (n-2)\log d \qquad (2.6).$$

De aici rezultă legătura funcţională între duritate şi mărimea amprentei care se reprezintă într-o funcţie logaritmică printr-o dreaptă cu panta n-2. Prin interpolarea sau extrapolarea dreptei Meyer se stabilesc pentru mărimile amprentei standard de 5, 10 sau

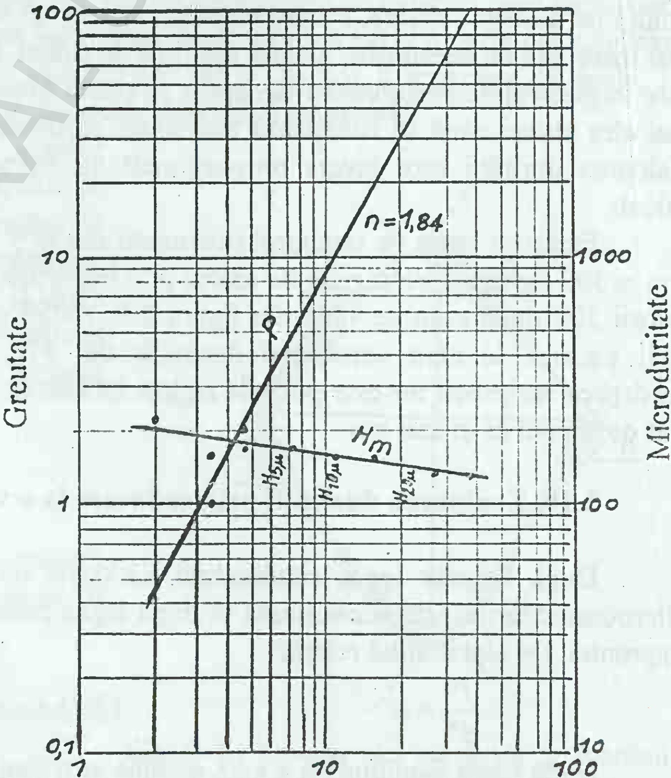


Fig. 2.6. Diagonala urmei, ilustrarea legii potenţialului Meyer în coordonate logaritmice.

20 microni, sarcini corespunzătoare P din care se pot calcula valorile durității reduse după relația (2.1). Cea mai utilizată este microduritatea redusă la 20 microni.

S-ar părea de neînțeles de ce sunt propuse numai 3 mărimi standard, când prin prelungirea dreptei în reprezentarea logaritmică asupra domeniului măsurat se pot obține și alte valori de referință. Aici trebuie să se țină seama de fenomenul difuziei care falsifică rezultatele și care din această cauză nu dau valori care să se situeze totdeauna pe o treaptă perfectă.

Trasând dreapta numai între valorile standard de mai sus efectele difuziunii sunt înlăturate cu o exactitate suficientă, greșelile care apar în acest domeniu de măsurare sunt mai mult sau mai puțin independente de mărimea gradului de difuzie. Dacă dreapta se prelungește în afara limitelor domeniului de măsurare atunci se obține o multiplicare a erorilor datorită difuziei, cu cât distanța dintre valoarea limitei standard și punctul considerat crește.

De aceea este oportun să se raporteze duritatea la o valoare standard care se află în cadrul domeniului de măsurat (5-20 microni). Sub sau peste acest domeniu unde panta curbei se modifică, (Fig. 2.6), rezultatele sunt aproximative, valoarea exponentului n nu mai este egală cu 2. Un avantaj real al reprezentării dreptei Meyer constă în faptul că un punct de măsurare făcut la un mare grad de difuzie poate fi bine recunoscut în reprezentarea logaritmică, mai bine decât în reprezentarea liniară. La evaluarea durității aceste măsurători trebuie eliminate.

Când rezultatele măsurătorilor sunt date în coordonate liniare în loc de cele logaritmice evaluarea durității este exactă și independentă de dimensiunile amprentei numai pentru valoarea exponentului $n = 2$.

Pentru exponentul n-2, curba durităților este o hiperbolă cu gradul 2-n, (Fig. 2.7). Un calcul numeric al dreptei Meyer și al exponentului Meyer este posibil în baza metodei celei mai mici diferențe de erori la pătrat.

Pentru determinarea microdurității reduse la 20 microni ($H_{20\mu}$) se realizează determinări cu 2, 3 greutăți a căror diagonale să fie mai mari și mai mici de 20 microni. Cu aceeași greutate se execută un număr de 10 determinări și se obține o valoare medie a diagonalei. Valorile diagonalei și greutăților se introduc în graficul cu structură logaritmică, (Fig 2.6). Se obțin trei puncte care se unesc printr-o dreaptă. Se consideră pe dreaptă punctul corespunzător amprentei de 20 microni și se determină valoarea greutății. Această greutate este utilizată pentru calcul în formula (2.2).

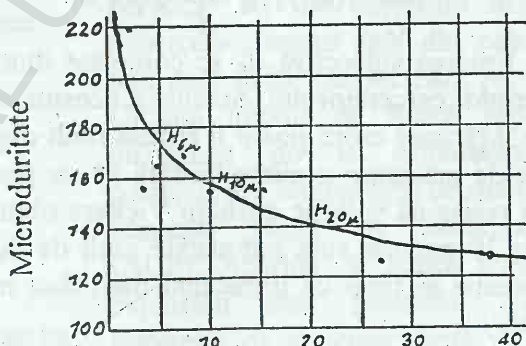


Fig. 2.7. Reprezentarea curbei de duritate în coordonate liniare.

2.11. Erori mai importante în măsurarea microdurității

Erorile de măsurare ce pot apare la determinarea microdurității, sunt o consecință a :
- imperfecțiunii vârfului piramidei;
- erori datorită măsurătorii greutății sarcinii;
- erori la citirea mărimii urmelor.

Dacă prima eroare datorită inexactităţii de construcţie a vârfului piramidei de diamant se poate menţine la o valoare mică, celelalte surse de erori nu trebuie neglijate. Eroarea relativă a măsurării durităţii produse prin greşeli de măsurare a greutăţii provine din cauza relaţiei lineare între sarcina care acţionează şi duritate.

$$\frac{\nabla H_p}{H}\cdot 100(\%\ )=\frac{P}{P}\cdot 100(\%\ ) \qquad (2.7)$$

Limita posibilităţii de rezoluţie optică face ca măsurătoarea mărimii urmei să se execute cu o eroare care se poate ridica până la ordinul de mărime al lungimii de undă al luminii. Cu toate că este imposibil de indicat ce eroare este aceea cu care o impresiune poate fi greşit reprodusă există totuşi posibilitatea ca eroarea să fie egală unei lungimi de undă a luminii. Dacă în cazul cel mai nefavorabil eroarea produsă prin aprecierea mărimii impresiunii măsurate este de d_1 = 0,5 microni şi atunci din cauza funcţiunii dependenţei la pătrat dintre mărimea urmei şi duritate găsim o eroare a durităţii relative egală cu:

$$\frac{\nabla H_1}{H}\cdot 100(\%\ )=(\ \frac{\mu d+d_1}{d}\ )-1\cdot 100\ (\%) \qquad (2.8)$$

Chiar dacă optica de rezoluţie a microscopului este limitată este totuşi posibil să se măsoare diferenţe de mărimi apreciabile care se află în mare măsură sub limita de rezoluţie optică, însă nu este posibil să se indice mărimea absolută a amprentei. Modul de calcul (2.8) indică numai eroarea care se face la calculul valorii absolute a durităţii. La durităţi comparabile posibilitatea de rezoluţie optică limită este practic fără influenţă. Erorile subiective la citit sunt calculate în acelaşi mod ca în relaţia (2.8).

$$\frac{H_2}{H}\cdot 100(\%)=\frac{2d_2}{d}\cdot 100(\%) \qquad (2.9)$$

Eroarea subiectivă d_2 se compune dintr-o eroare medie produsă de difuzie şi a unei erori proprii cercetătorului. Stabilirea acestor erori se poate face după metoda celor mai mici pătrate. Mărimea erorii poate fi redusă mult după un exerciţiu îndelungat. Pentru determinarea erorilor de măsurare a microdurităţii se va ţine seama şi de cercetările lui K. Sporkert. Din aceasta reiese că valorile durităţii Vickers obţinute cu o piramidă cu lungimea diagonalei mai mică de 10 microni sunt influenţate mult de difuzie şi ca urmare trebuie evaluate cu cea mai mare atenţie în timp ce urme mai mari dau măsurători mai sigure şi permit o măsurătoare absolută.

Capitolul 3. ANALIZA METALOGRAFICĂ CANTITATIVĂ

Determinările metalografice cantitative se realizează prin explorarea automată a granulelor într-o probă metalografică. Aparatul trebuie să asigure o explorare în linie dreaptă în planul metalografic. Lungimea liniei de explorare trebuie să fie cunoscută fie direct, fie indirect, măsurând viteza şi timpul de baleiere. Dispozitivele opto-electronice trebuie să permită sesizarea printr-un impuls electric a traversării unei limite de particulă în timpul explorării liniare. Dacă se utilizează o metodă de explorare după perechi de linii echidistante, aşa-numita metodă a dublului spot, atunci la fiecare trecere peste o limită de particulă se va înregistra un impuls pereche provenind de la cele două spoturi de explorare, (Fig. 3.1).

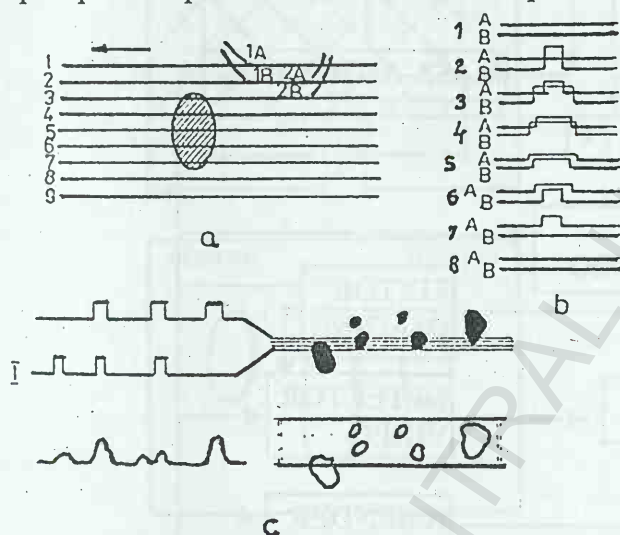


Fig. 3.1. Metoda de explorare liniară a unei imagini folosind procedeul „dublului spot": a - imaginea; b - rezultatul înregistrării; c - procedeul de numărare a particulelor.

Lungimea particulei pe direcţia de explorare va fi măsurată prin timpul scurs până la apariţia următorului impuls pereche. La începutul (partea superioară) şi sfârşitul (partea inferioară a particulei) baleierii unei particule se vor înregistra impulsuri nepereche (numai una din cele două linii de baleiaj intersectează particula). Ultimul impuls de formă nepereche provenind de la explorarea unei particule are semnificaţie deosebită şi se numeşte punct de anticoincidenţă (ACP). Apariţia lui indică terminarea explorării unei particule. Numărul punctelor de anticoincidenţă va fi deci o măsură a numărului de particule prezente în câmpul explorat, (Fig. 3.2a).

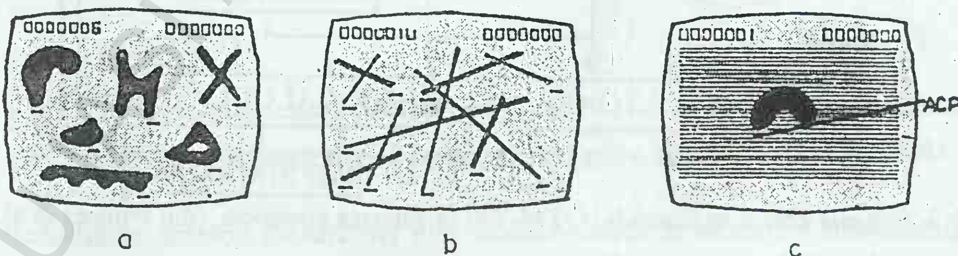


Fig. 3.2. Display-ul unui analizor de imagini: a - mod de numărare - „full count"; b - mod de măsurare „end count"; c - punctul de anticoincidenţă – ACP, (din Pumnea et al. 1988).

Aparatura perfecţionată în prezent pentru analiza automată a imaginilor are la bază baleiajul electronic al imaginii obiect obţinut cu camere TV speciale.

3.1. Analizorul automat de imagini „Quantimet 720"

Analizorul de imagini Quantimet 720 dispune de viteze mari de prelucrare a datelor. Procesarea datelor se face cu ajutorul calculatorului. Schema bloc a analizorului Quantimet 720 este prezentată în figura 3.3.

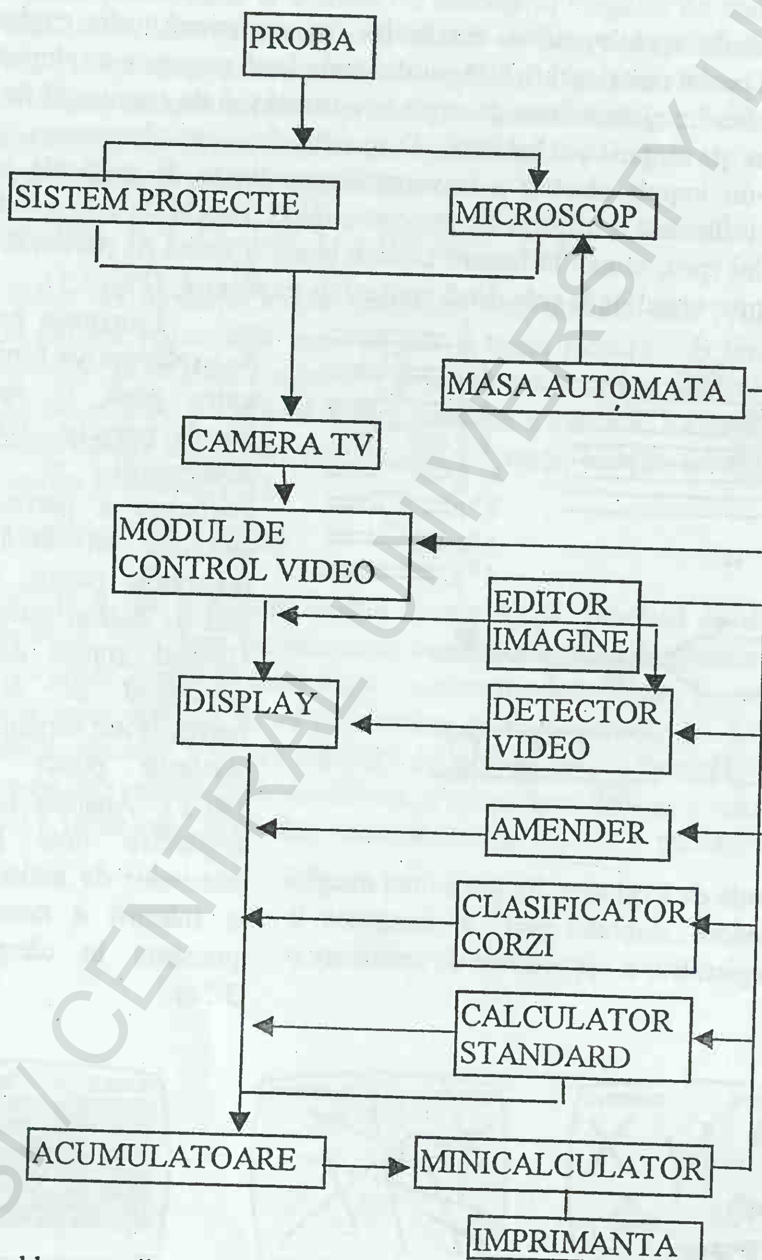


Fig. 3.3. Schema bloc a analizorului QTM-720 în varianta completă, (din Pumnea et al. 1988).

Imaginea optică de analizat provine fie de la un microscop optic dacă sursa este proba reală sau este proiectată de pe o fotografie sau film. Această imagine este explorată cu o

cameră TV Vidicon. Semnalul video de la cameră este trecut la un monitor TV (Display) şi la o unitate de detecţie.

Modul de detecţie realizează digitalizarea (împărţirea semnalului video) pe un anumit număr de nivele de gri, (Pumnea et al. 1988). Elementele de imagine care trebuie analizate (particule, limite de grăunţi etc.) se numesc în continuare „ caractere". Detecţia caracterelor dintr-o imagine se realizează selectând din semnalul video digitalizat „felia" de nivele gri în care se încadrează. Această operaţie se realizează manual şi se numeşte detecţie video.

Semnalul detectat este condus la un calculator intern care poate fi programat să măsoare unul din parametrii: aria totală a caracterelor detectate, intercepţia orizontală sau verticală totală, perimetrul total, numărul caracterelor, distribuţia caracterelor după coarda maximă, (Fig. 3.4., Fig. 3.5).

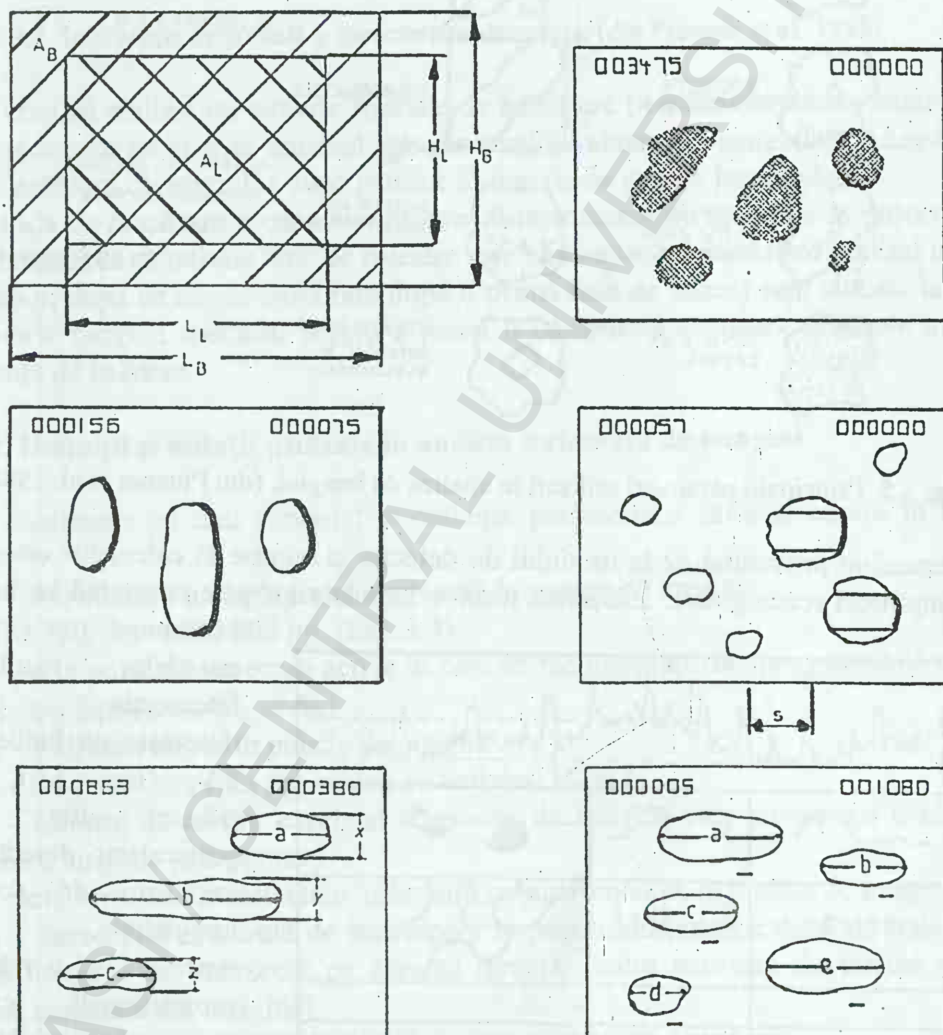
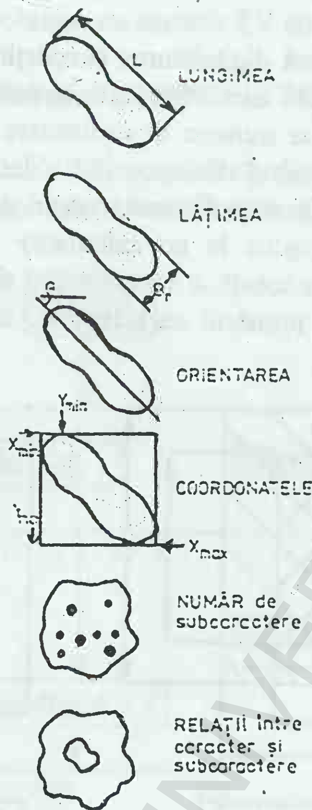


Fig. 3.4. Reprezentarea unor parametri pe display, (din Pumnea et al. 1988).

Rezultatele acestor măsurători sunt stocate direct în memoria calculatorului, de unde pot fi preluate automat şi prelucrate mai departe. Prin intermediul calculatorului se pot programa şi modulele sistemului analizor.





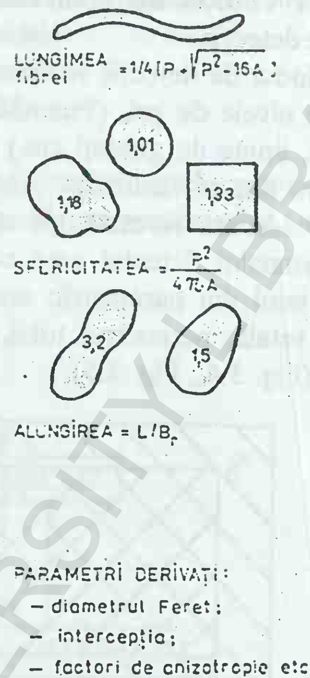


Fig. 3.5. Principalii parametri utilizați în analiza de imagini, (din Pumnea et al. 1988).

Semnalele provenind de la modulul de detecție și trimise la calculator constau dintr-o serie de impulsuri rectangulare. Înălțimea tuturor impulsurilor este constantă iar lungimile lor corespund lungimilor coardelor rezultate din intersecția caracterelor detectate cu liniile de baleiaj TV, (Fig. 3.6). Pentru a măsura aria totală a particulelor detectate, aceste impulsuri de coarde sunt înregistrate, rezultatul reprezentând o mărime direct proporțională cu timpul necesar fasciculului de baleiaj să traverseze caracterele detectate și este deci o mărime proporțională cu aria lor totală A = Kτ, unde K este viteza fasciculului de baleiaj al sistemului TV.

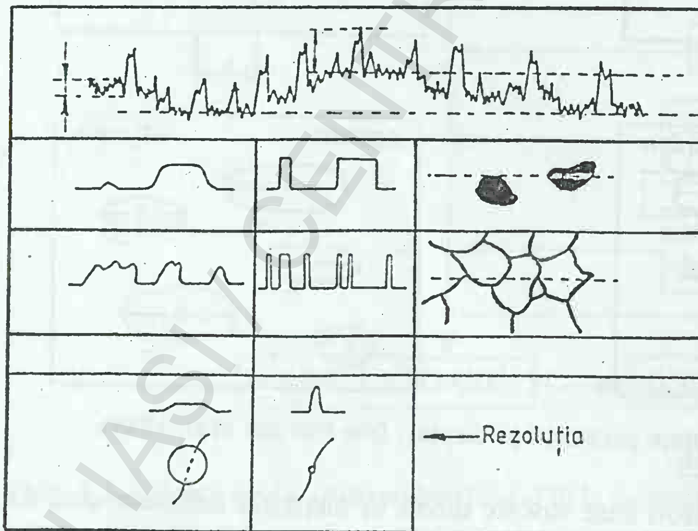


Fig. 3.6. Explorarea cu sisteme TV - forma semnalului și rezoluția, (din Pumnea et al. 1988).

Proiecţia orizontală totală a caracterelor detectate este măsurată prin numărarea tuturor intersecţiilor dintre liniile de baleiaj şi limitele caracterelor. Acest număr este proporţional cu lungimea totală a tuturor caracterelor, lungime măsurată după o direcţie perpendiculară pe direcţia liniilor de baleiaj, (Fig. 3.7).

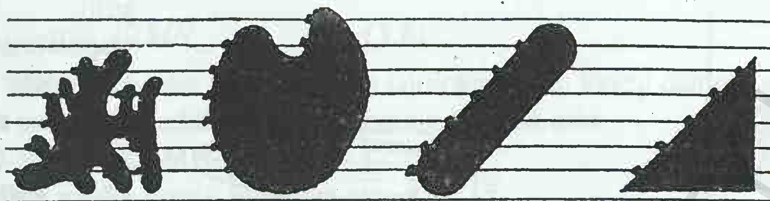


Fig. 3.7. Intercepţia orizontală a caracterelor detectate, (din Pumnea et al. 1988).

Un control realizat cu circuite speciale de întârziere permite eliminarea intersecţiilor cu acele caractere care au coarda maximă sub o anumită valoare S prestabilită. Aceasta permite realizarea clasificării caracterelor după mărime în funcţie de coarda lor maximă.

Metoda de numărare a caracterelor este asemănătoare cu aceea de la procedeul dublu "spot" cu deosebirea că a doua linie de baleiere este eliminată, baleiajul fiind realizat ulterior tot cu primul spot, după ce datele explorate după o primă linie de baleiaj sunt stocate în prealabil, într-o memorie tampon specială, pentru a putea fi comparate cu datele obţinute în cea de-a doua secvenţă de baleiere.

3.2. Definiţii şi notaţii utilizate în analiza automată de imagini

În continuare se dau simbolul şi definiţia parametrilor utilizaţi curent în analiza de imagini.

A_B - aria efectivă a display-ului exprimată în puncte de imagine. Pentru QTM 720, $A_B = 500\ 000$ pp, (Fig. 3.4).

A_L - aria porţiunii de ecran active în care se fac măsurătorile, programabilă ca mărime, formă şi poziţie faţă de A_B ($A_L \le A_B$).

H_B - înălţimea lui A_B în puncte de imagine (pp).

L_B - lungimea lui A_B în pp; analog se definesc H_L şi L_L.

M - factorul de mărire exprimat în puncte de imagine care corespund unei unităţi de măsură pentru lungime (ex. pp/mm).

A - aria caracterelor detectate, măsurată cu instrumentul, în puncte de imagine.

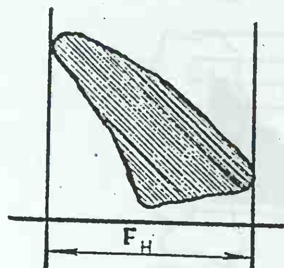
P_H - intercepţia măsurată de instrument în puncte de imagine după direcţia orizontală (reprezintă numărul de intersecţii pe această direcţie dintre matricea de puncte şi matricea caracterelor detectate din imagine).

P_V - intercepţia pe direcţia verticală, cu semnificaţie analoagă.

F_H şi F_V - diametrele Feret, care reprezintă întinderea pe direcţia orizontală şi respectiv verticală a caracterelor detectate (valoarea ce s-ar obţine dacă acel caracter ar fi măsurat cu compasul de exterior după direcţia respectivă, (Fig. 3.8).

P_{HS} - intercepţia în pp pe direcţia orizontală obţinută de la caracterele detectate care au coarda maximă mai mare decât valoarea prestabilită S.

N_{ff} - numărul total de caractere considerate ca entităţi diferite dacă nu se ating de alte caractere detectate în aceleaşi intervale de gri. N_{ff} este dat de suma tuturor punctelor de anticoincidenţă (ACP) ce provin de la caracterele detectate, (Fig. 3.2a).



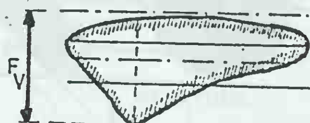


Fig. 3.8. Diametrul Feret vertical, F_V şi orizontal F_H.

N_{ec} - numărul total de caractere măsurate prin contorizarea impulsurilor de formă nepereche ce provin de la a 2-a explorare (vezi metoda „dublu spot"). N_{ec} este utilizat în măsurarea caracterelor de formă aciculară suprapuse, (Fig. 3.2b).

N_{SH} - numărul de caractere cu coarda maximă orizontală mai mare decât valoarea prestabilită S.

F - factorul de formă mediu.

$\bar{C}$ - coarda medie.

P_R - perimetrul total al caracterelor din câmpul analizat.

În figura 3.5 se ilustrează schematic parametrii de mai înainte. Coarda medie după direcţia orizontală este:

$$\bar{C}_H = A / P_H M^2 \qquad (3.1)$$

Intercepţia liniară medie, dacă aria caracterelor (grăunţilor) ocupă 100% din câmpul analizat, este:

$$\bar{C}_H = A_L / P_H M^2 \qquad (3.2)$$

Dacă pentru calculul numărului mărimii de grăunte mediu se utilizează intercepţia liniară medie, trebuie utilizată scala de conversie prezentată în figura 3.9. Analizoarele moderne permit colorarea diferenţiată pe clase de mărime a grăunţilor.

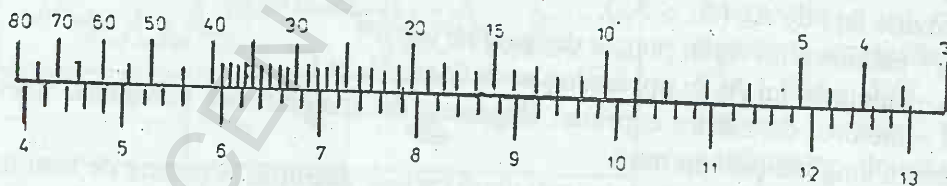


Fig. 3.9. Scala de conversie intercepţie medie - număr de mărime de grăunte ASTM pentru QTM 720.

Factorul de formă utilizat pentru caracterizarea formei grăunţilor sau caracterelor analizate în general, are forma $F = ab/c^n$, unde a, b, c sunt parametri măsuraţi, iar n aparţine numerelor întregi. De obicei se utilizează factori adimensionali pentru a nu depinde de mărire (de ex.: $F_1 = P_H / P_V$ şi $F_2 = A/P^2_R$)

Intercepţia medie este definită de relaţia: $h_H = P_H / N_H \cdot M$ (3.3)

Aria relativă totală a caracterelor este deci $a\% = A/A_L \cdot 100\%$.

Aria medie a caracterelor este: $a = A/(N_{ff}M^2)$.

Numărul caracterelor pe unitatea de arie este: $n = N_{ff}M^2/A$.

Lăţimea medie a caracterelor care depăşesc în înălţime o coardă prestabilită S:

$$L_{ms} = P_H \cdot S/N_{ffs} \cdot M. \qquad (3.4)$$

Lungimea totală a caracterelor filiforme orientate haotic:

$$L_f = \pi P_{tot}/2M \qquad (3.5)$$

Media lungimii acestor caractere,

$$\bar{L}_f = \pi P_{tot}/2MN_{ec} \qquad (3.6)$$

unde P_{tot} este intercepţia totală (pentru caracterele din întreg câmpul analizat).

Grosimea caracterelor filiforme cu orientare haotică este:

$$G_f = 2A/\pi P_{tot}/M. \qquad (3.7)$$

Drumul liber mediu dintre caractere este:

$$\bar{d} = \text{Aria matricii} / P_H \qquad (3.8)$$

3.3. Determinarea dimensiunilor la microscop

Determinarea dimensiunilor la microscop se poate realiza pentru componenţii din minereuri, zguri, roci, concentrate de minereuri, metale, aliaje. Determinările se execută la microscop şi eroarea este de 1 micron. Aceste determinări sunt foarte utile în cazul micro-incluziunilor, impurităţilor şi a golurilor din aliaje.

Dimensiunile la microscop se determină cu ajutorul ocularului micrometric cu scară liniară. Ocularul este divizat în 100 părţi egale, valoarea unei diviziuni se numeşte constanta micrometrului şi se determină pentru fiecare obiectiv al microscopului. Acesta este de fapt un ocular obişnuit, care are montat în planul focal o scară micrometrică, la care distanţa dintre diviziuni se numeşte pas şi poate fi măsurată cu ajutorul unui micrometru cu distanţa cunoscută între gradaţii. Acesta se mai numeşte şi lamelă de etalonare.

Constanta micrometrului se determină cu lamela de etalonare. Pentru determinarea distanţei micrometrice se aşează pe masa microscopului lamela de etalonare astfel încât să se suprapună peste imaginea ocularului micrometric, (Fig. 3.10). Se deplasează lamela de etalonare astfel ca o linie a ei să se suprapună peste cea a ocularului. Se urmăresc cu privirea cele două scări până când se găseşte o coincidenţă între o linie de pe scara de etalonare cu o linie de pe scara ocularului. Se măsoară diviziunile de pe lamela de etalonare (x) şi cele de pe scara ocularului micrometric (d). Constanta (C) a ocularului este egală:

$$C = x \cdot 0{,}01/d \text{ în mm} \qquad (3.9)$$

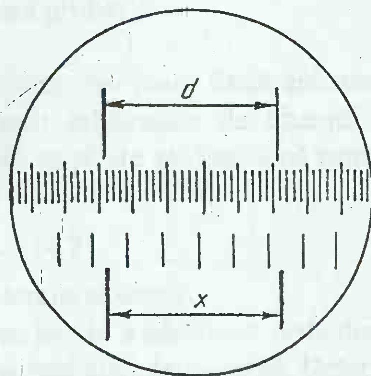


Fig. 3.10. Imaginea în care se suprapun diviziunile ocularului micrometric (x), peste diviziunile unui micrometru cu pas cunoscut (0,01) (d), (Popescu C. Gh. 1971).

După determinarea constantei micrometrice, se îndepărtează lamela de etalonare şi se pune pe platina microscopului secţiunea de studiat. Se măsoară lungimea unui granul dintr-o probă cu ajutorul ocularului gradat. Se numără diviziunile care acoperă granulul după două direcţii. Dimensiunile celor două direcţii se obţin prin

înmulțirea cu constanta ocularului pentru obiectivul respectiv a celor două distanțe. Cu obiective cu putere mare de mărire se pot determina granule de 1-2 microni, iar uneori sub 1 micron.

Capitolul 4. ANALIZA CU MICROSONDA ŞI MICROSCOPUL ELECTRONIC

4.1. Introducere

Posibilitatea de determinare a mineralelor şi materialelor a mers întotdeauna în pas cu ştiinţele fizice, pentru cunoaşterea din ce în ce mai profundă a compoziţiei şi structurii materiei. Determinările calcografice şi metalografice trebuie completate cu unele precizări din punct de vedere chimic şi cristalografic.

Microsonda şi microscopul electronic sunt instalaţii complexe cu ajutorul cărora se pot efectua următoarele determinări:

- analize microchimice pe preparate de minerale şi materiale metalice şi silicatice;
- determinarea microincluziunilor din oţeluri, aliaje, materiale ceramice, minerale din roci şi minereuri;
- studiul zonalităţii mineralelor şi materialelor;
- studiul gradului de difuzie a stării solide.

Puterea de rezoluţie a microscopului electronic şi a microsondei electronice este dată de distanţa minimă între două puncte din proba analizată care mai pot fi observate separat în imaginea probei respective. Această distanţă "d" este funcţie de lungimea de undă λ a radiaţiei utilizate şi de unghiul α dintre raza optică şi raza de înclinare maximă care mai poate pătrunde prin sistemul de aperturi al microscopului. Valoarea lui "d" este:

$$d = 0,61 \cdot \lambda / \mu \cdot \sin\alpha = 0,61 \cdot \lambda / NA \qquad (4.1)$$

unde:

μ- indicele de refracţie al mediului în care este plasată proba;

NA - numărul aperturii.

Microscoapele electronice au putere de rezoluţie mult mai mare decât microscoapele optice. Imaginile obţinute de microscopul electronic sunt influenţate de aberaţii sferice. Calculul rezoluţiei limită şi unghiul optim pentru aparatură se poate realiza după următoarele ecuaţii, (Pumnea et al. 1988):

$$d_{\min} = 0,43\sqrt[4]{\lambda^3 c_8} \qquad \alpha_{opt} = 1,41\sqrt[4]{\lambda / c_8} \qquad (4.2)$$

în care C_8 este coeficientul aberaţiei sferice pentru lentila obiectiv.

Importanţa mare a acestor aparate, este capacitatea lor de a efectua o serie de analize, asupra unui punct, fiecare rezultat referindu-se la câţiva microni cubi de material. Determinările se execută pe suprafeţe polizate, in situ, de o manieră nedistructivă, astfel că se poate relua analiza ori de câte ori este necesar, proba rămânând la dispoziţie pentru determinări ulterioare.

4.2. Principiul metodei

Microsonda şi microscopul electronic se bazează pe principiul emiterii de raze X de

către un element dintr-un material, dacă acesta este bombardat cu un fascicul de electroni accelerați. Radiația X astfel formată este constituită din:

- o radiație caracteristică elementelor din materialul bombardat, care analizată spectral dă un spectru de linii;

- o radiație care corespunde energiei pierdute de electroni prin frânare pe materialul emițător care, analizată spectral, dă un spectru continuu.

Prin emisie electronică se smulg electronii de pe orbitele interioare ale atomilor. Locurile vacante sunt ocupate imediat de electronii aflați pe orbite superioare, proces care implică emisia de radiații caracteristice. Dacă diferența de energie a celor două straturi este E_L-E_K, energia cuantei roentgen emisă în urma unui asemenea salt este:

$$h\nu = E_L - E_K \qquad (4.3)$$

Linia corespunzătoare tranziției de pe stratul L pe stratul K se notează cu K_α, cea corespunzătoare tranziției M → K se notează cu K_B, iar saltul N → K determină linia K_γ. Linia K_α corespunde tranziției M → L, linia M_α saltului N → M.

Dacă se aplică legea lui Moseley liniei K_α se poate scrie formula:

$$\nu K_\alpha = 3/4 \cdot R \cdot (Z-1)^2 \qquad (4.4)$$

În această formulă R este frecvența Rydberg ($3{,}2899 \cdot 10^{15} s^{-1}$), iar Z numărul de ordine al elementului. Din această relație rezultă existența unei dependențe între frecvența radiației roentgen caracteristice și numărul de ordine al elementului. De asemenea este o dependență între lungimea de undă a radiației și numărul de ordine al elementului.

Pentru analiza unui eșantion de material se detașează două etape distincte:

- prima etapă constă în provocarea emisiunii de raze X de către materialul de studiat;
- a doua constă în descompunerea spectrală a radiației X în frecvențe și intensități și măsurarea acestora.

În prima etapă emisia de raze X se realizează prin bombardarea cu un fascicul de electroni, produs de un filament de wolfram, a unui fragment din materialul de analizat. Producerea radiațiilor este în esență un fenomen atomic și poate fi considerat ca o consecință a perturbațiilor profunde suferite de atomii bombardați care devin astfel excitați. Proba de material este bombardată de fasciculul de electroni pe un volum extrem de mic de câțiva microni cubi.

După ce un fascicul incident de electroni lovește o țintă solidă apar efecte de împrăștiere elastică, de absorbție, de excitare a atomilor materialului de interacțiune inelastică sau de împrăștiere, (Fig. 4.1).

Numărul atomilor care suferă o împrăștiere elastică înapoi (retroîmprăștiere) este cu atât mai mare cu cât atomii probei au mase mai mari. Dacă proba nu este perfect plană, intensitatea fasciculului de electroni, retroîmprăștiați depinde de unghiurile pe care le face normala la suprafața probei cu acea direcție și cu fasciculul incident.

În urma interacțiunii dintre fasciculul de electroni și probă, atomii acesteia pot pierde electroni prin ionizări. Acești electroni au suficientă energie pentru a părăsi materialul analizat, fiind cunoscuți sub denumirea de electroni secundari, (Andrews et al. 1967). Acești electroni au ponderea cea mai mare față de celelalte tipuri de semnale emise de probă. Numărul lor depinde de natura atomilor, care compun proba în întregime în regiunea de impact cu fasciculul incident și de topografia suprafeței probei.

O altă parte din electronii fasciculului incident pot străbate proba analizată dacă aceasta nu are o grosime foarte mare formând un fascicul de electroni transmiși, (Castaing 1955).

Aceşti electroni în timp ce străbat proba pot suferi împrăştieri pe planele cristaline ale constituenţilor probei formând fascicule de electroni difractate, (Casslet 1955). Intensitatea acestor fascicule depinde de mărimea domeniului de împrăştiere din probă şi de natura atomilor.

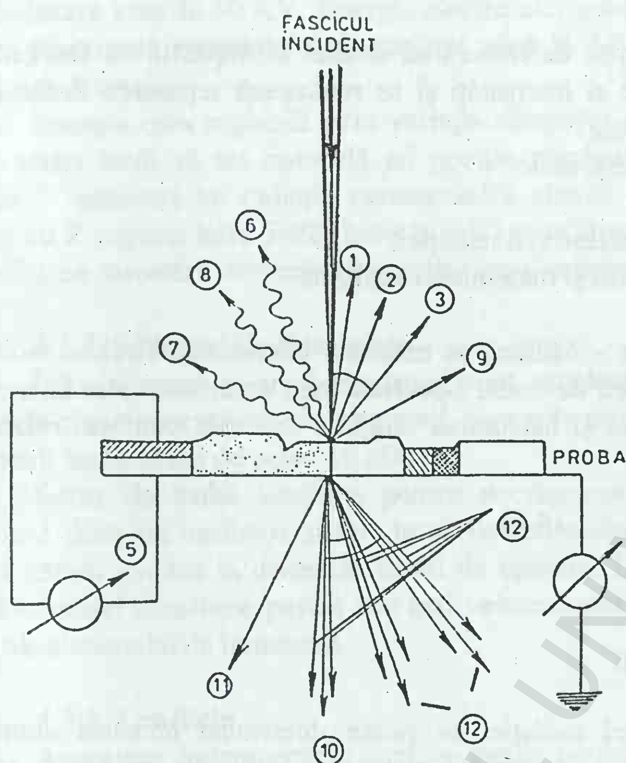


Fig. 4.1. Tipuri de semnale ce apar la interacţiunea unui fascicul de electroni cu proba analizată (din Pumnea et al. 1988): 1 – electroni retrodifuzaţi (împrăştiaţi elastic); 2 – electroni secundari; 3 – electroni retrodifuzaţi coerent (împrăştiaţi elastic); 4 – curent de electroni absorbiţi; 5 – curent indus; 6 – catodoluminiscenţă; 7 – radiaţii infraroşii; 8 – radiaţie X caracteristică, radiaţie X albă; 9 – electroni Auger; 10 – fascicul nedeviat de electroni transmişi; 11 – împrăştierea elastică necoerentă; 12 – împrăştiere elastică coerentă.

O parte din electronii fasciculului incident pot fi absorbiţi de probă şi vor forma un curent de electroni absorbiţi dacă materialul analizat este legat la pământ. Intensitatea acestui curent depinde de natura atomilor probei, de normala la suprafaţa probei în zona de impact şi de grosimea probei.

În urma interacţiunii fasciculului de electroni incidenţi cu materialul probei pot rezulta salturi de electroni din banda de valenţă în banda de conducţie. În cazul materialelor semiconductoare produc modificări locale ale conductibilităţii electrice a probei sau variaţii ale unui curent indus în probă şi care poate fi măsurat.

Ionizările interne ale învelişurilor electronice ale atomilor probei de către electronii din fasciculul incident produc radiaţii electromagnetice în domeniul vizibil (catodoluminiscenţă), în infraroşu (încălzirea probei), sau în domeniul X (radiaţie X caracteristică). Lungimea de undă a radiaţiei este specifică speciei atomice care a emis-o şi de aceea se numeşte radiaţie X caracteristică.

O parte din electronii secundari sunt anihilaţi prin procese de recombinare electron-gol. Acest proces de recombinare este însoţit de emisia de fotoni optici şi apare fenomenul de catodoluminiscenţă. Procesul este stimulat de prezenţa unor elemente active ce se găsesc în cantităţi foarte mici în aria probei bombardate de fasciculul incident, fenomenul putând indica distribuţia în probă a acestor elemente.

Toate aceste semnale pot fi captate cu detectori specifici şi utilizate în obţinerea de imagini sau de informaţii analitice calitative şi cantitative despre proba investigată cu ajutorul microscopului electronic şi a microsondei electronice.

Toate semnalele provenite de la proba examinată sunt emise de stratul superficial de atomi. Electronii secundari produşi în urma ionizărilor au energii reduse şi pentru a părăsi proba trebuie să provină de la primele straturi atomice, de maximum 500Å sub suprafaţa probei. Electronii retroîmprăştiaţi provin dintr-un volum al probei situat până la maximum 1 µm. Radiaţiile X caracteristice pot proveni dintr-un volum situat la maximum 5µm faţă de suprafaţa probei examinate.

În a doua etapă radiaţiile X emise de materialul studiat la impactul cu fasciculul de electroni sunt descompuse în frecvenţe şi intensităţi şi se realizează separarea fiecăruia din razele constitutive. Conform legii lui Bragg:

$n\lambda = 2\ d \sin\theta$ (4.5), unde

n - este un număr întreg de λ;

λ - lungimea de undă a razei reflectate şi a radiaţiei;

d - distanţa reticulară a materialului şi mineralului analizat;

θ - unghiul de reflexie.

Cu ajutorul unui contor (Geiger - Müller) se măsoară intensitatea fiecărei radiaţii al cărui unghi de reflexie defineşte lungimea de undă. Spectrele sunt examinate prin intermediul unor spectrometre care permit studierea şi măsurarea lungimii de undă conform relaţiei lui Moseley:

$$\frac{\nu}{R} = \frac{3}{4}(Z-1)^2 \qquad (4.6)$$

unde

ν-frecvenţa;

R - constanta lui Rydberg;

Z - număr de ordine.

Astfel prin măsurarea frecvenţei radiaţiei se poate determina numărul atomic al elementului ce l-a emis. Prin măsurarea intensităţii radiaţiilor se poate realiza o analiză cantitativă a elementului.

4.3. Părţile componente şi principiul de funcţionare

Microsonda şi microscopul electronic sunt în cea mai mare parte identice. Microsonda electronică este mult mai complexă, deoarece are posibilitatea de a efectua determinări microchimice. Microsonda electronică conţine următoarele părţi componente:

- corpul sondei cu instalaţia de emisie electroni;
- lentile de focalizare;
- fantele limitatoare;
- camera probei;
- spectrometrul şi cristal analizor;
- detectorii;
- microscop de poziţionare;
- dispozitiv scanning;
- pompe de vid şi vid înalt;
- tabloul de comandă;
- calculator pentru comanda şi efectuarea automată a analizei;
- imprimantă sau monitor pentru afişarea rezultatelor.

4.3.1. Corpul sondei

Această componentă este un tub vertical în care sunt asamblate celelalte părţi ale microsondei. Sursa de electroni este reprezentată de un filament de wolfram de formă angulară, care prin încălzire joacă rol de anod. O sursă de înaltă tensiune este stabilizată la 0,01% pentru a putea menţine suprafaţa secţiunii transversale şi intensitatea fasciculului, constante. Tensiunea de alimentare este de 50 KV. Energia electronilor este de 5-50 KeV şi este suficientă pentru a realiza penetrarea materialului de analizat până la 2-5 mμ. Penetrarea depinde foarte mult de densitatea acestuia.

Energia este reglabilă prin variaţia câmpului de accelerare a electronilor. Energia se alege astfel încât să nu coincidă cu poziţia maximului intensităţii din spectrul continuu al razelor X generate cu radiaţia caracteristică aleasă. Când se analizează un anumit element chimic cu Z cuprins între 5-92 (între B şi U) se utilizează o radiaţie K_α. Astfel trebuie să existe posibilitatea cercetării domeniului spectral cuprins între 67 Å şi 0,126 Å.

4.3.2. Sistemul de iluminare

Între filament şi anod electronii sunt acceleraţi de câmpul electric aplicat. Tunul cu emisie în câmp necesită un vid ultraînalt, care este mult mai scump, dar permite o cunoaştere a strălucirii fasciculului de peste 10.000 ori.

Sursa de înaltă tensiune pentru accelerarea electronilor din fasciculul incident se compune dintr-un oscilator şi un circuit de redresare şi filtrare introdus într-un tanc cu ulei. Acest sistem variază la diversele tipuri de aparate. La tensiuni mai mari de 1 MV, sursa de înaltă tensiune constituie partea cea mai voluminoasă şi mai costisitoare împreună cu celelalte părţi ale sistemului de iluminare.

4.3.3. Lentilele

Aparatura instrumentală conţine lentile pentru fascicule de electroni şi lentile pentru formarea imaginii. În sistemul analitic electronul se utilizează ca şi sursă de iluminare. Pentru focalizarea fasciculului de electroni se utilizează lentile electrostatice şi lentile magnetice (bobine). Pe lângă acestea mai există şi lentile speciale pentru electroni numite lentile de cuadrupol care se utilizează la unele tipuri de spectrometre.

Lentilele de focalizare sunt reprezentate prin două lentile electromagnetice. Cu ajutorul acestor lentile fasciculul de electroni este focalizat pe suprafaţa eşantionului într-un anumit punct. În acest fel aportul de energie nu interesează decât un volum mic de material sau mineral, de câţiva microni cubi, iar emisia de raze X provocată este caracteristică unui singur punct de impact.

Prima lentilă cu o distanţă focală de 30-50 mm realizează o focalizare iniţială. Cea de-a doua lentilă aşezată la o distanţă de 10-15 mm de probă poate să reducă fasciculul la diametrul de 1μ.

La aparatele moderne se utilizează lentile magnetice. Aceste lentile sunt asemănătoare cu un set de magneţi în formă de U aranjaţi simetric în jurul axei microscopului. În câmpul magnetic rezultat toate fasciculele paralele de electroni converg într-un singur punct.

Lentilele pentru formarea imaginii sunt grupate pe seturi de lentile, care diferă în construcţie şi amplasament pentru fiecare tip de microscoape. Aceste lentile sunt de următoarele tipuri:

L. O - lentile obiectiv;

I - intermediare

L. P - lentilă de proiecţie

L. B - lentilă de baleiaj

L. Bs - lentilă de balansare a fasciculului.

Sursele de excitare ale lentilelor trebuie să prezinte o stabilitate foarte înaltă, deoarece de acestea depinde claritatea imaginii.

Lentilele condensor au rolul de a focaliza fasciculul de electroni acceleraţi pe proba analizată. În mod regulat se utilizează lentile condensor combinate cu lentile suplimentare de corecţie a astigmatismului lentilelor condensor sau a abaterilor de la simetria fasciculului.

4.3.4. Fantele limitatoare

Aceste fante sunt constituite din platină şi fiecare microsondă conţine două piese. Prima fantă este plasată sub anod şi lasă să treacă numai partea centrală a fasciculului. Această fantă nu are nici un rol în mărirea şi micşorarea diametrului final al fasciculului. Cea de-a doua fantă limitatoare este amplasată în cea de-a doua lentilă electromagnetică sau imediat deasupra ei. Această fantă are rolul de a regla unghiul de convergenţă a fasciculului pe proba ce urmează să fie analizată.

4.3.5. Camera probei

Aceasta reprezintă spaţiul în care este introdusă proba ce urmează să fie analizată. În această cameră se creează un vid înalt de până la 10^{-5} coloană de Hg. Locaşul probei este un spaţiu limitat cu diametrul de 8-12 mm. Acest locaş se fixează pe un sistem de mecanisme micronice care permit deplasarea stânga - dreapta şi jos - sus, într-un singur plan. Pe suprafaţa fin şlefuită a probei poate fi baleiat fasciculul electronic. Şlefuirea trebuie să fie foarte bună pentru a se putea evita efectele perturbatoare generate de asperităţi asupra radiaţiilor caracteristice. În cazul în care materialul analizat nu este conductor de electricitate, suprafaţa care urmează să fie analizată, trebuie să fie acoperită cu un strat fin metalic, reprezentat prin grafit, argint, aur.

4.3.6. Spectrometrul şi cristalul analizor

La impactul fasciculului de electroni de mare viteză cu suprafaţa probei sunt generate radiaţii X caracteristice pentru fiecare element. Fasciculul de raze X este dirijat către un cristal curbat plasat în spectrometru. Pentru focalizarea radiaţiilor X, reflectate de cristal, în detectorul de radiaţii se utilizează dispunerea circulară a probei, a cristalului analizor şi a detectorului, (Fig. 4.2).

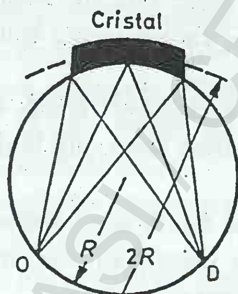


Fig. 4.2. Dispunerea circulară Rowland: D – detector; R – raza cercului Rowland, (Becherescu et al. 1977).

Unele microsonde au spectrometre care sunt dotate cu mai multe analizoare de radiaţii X care sunt aşezate în puncte fixe. Acest sistem de construcţie permite analiza rapidă a unei probe constituite dintr-un număr restrâns de elemente chimice.

Microsondele moderne sunt echipate cu un singur detector. Acest detector este amplasat pe un braţ metalic şi are posibilitatea de a se roti complet în jurul cristalului analizor. În timpul rotirii poate analiza întreg spectrul de radiaţii X caracteristice. Detectoarele cele mai utilizate la microsonde sunt contoare proporţionale (vezi capitolul de

fluorescenţă de raze X).

Cristalul analizor este constituit din cuarţ, topaz sau halogenuri alcaline (LiF, NaCl). Principalele cristale utilizate şi caracteristicile lor, (după Matei 1990) sunt prezentate în tabelul nr. 4.1.

Tabelul nr. 4.1. Principalele caracteristici ale cristalelor analizoare

Cristalul	Plan reticular	Parametrul reticular d(Å)	Domeniul spectral (Å)	Utilizabil până Kα	la Z_{min} pentru Lα
LiF	(200)	2,01	1 – 3,77	19	49
NaCl	(200)	2,81	1,41 – 5,29	16	42
Cuarţ	(101)	3,33	1,1 – 6,26	15	40
$(NH_4)H_2PO_4$	(110)	5,32	2,66 - 10	12	33
Ftalat acid de potasiu	(001)	13,2	6,57 – 24,76	8	23
$CaSO_4{\cdot}H_2O$	(020)	7,6	3 - 4	11	28
Stearat de Ba	-	50	25 - 50	5	-

Pentru analiza unor elemente cum sunt B, C, N, O, ale căror radiaţii caracteristice din spectrul K apar la unghiuri foarte mari sunt necesare cristale cu distanţe dintre planele reticulare foarte mari d = 10 - 100 Å. Asemenea cristale sunt reprezentate de stearatul sau miristatul de plumb.

În cazul în care atomii probei sunt excitaţi cu electroni acceleraţi, fondul de radiaţii este mai mare decât în cazul excitării atomilor cu radiaţii X. Din această cauză la microsonda electronică intensităţile radiaţiilor caracteristice sunt foarte mari. Aceasta se datorează intensităţii mari a fasciculului electronic şi a vidului înalt din camera probei, ceea ce permite trecerea spre detector chiar a radiaţiilor foarte slabe. Cristalul analizor din spectrometre are rolul de a descompune radiaţiile X după frecvenţe şi intensităţi. Prin măsurarea frecvenţelor se poate determina elementul chimic, iar prin măsurarea intensităţii se poate determina concentraţia acestuia.

4.3.7. Detectorii

Se cunosc mai multe tipuri de detectori în funcţie de tipurile de semnale discutate anterior.

Detectorii pentru electroni secundari. Aceşti detectori au o construcţie foarte simplă. Se compun dintr-un fotomultiplicator cu scintilator şi un electrod colector, (Fig. 4.3). La colector se aplică o tensiune de 10 - 12 KV, care captează electronii cu energie mare. Cuanta de lumină emisă de scintilator este transmisă printr-un conductor de lumină cu reflexie totală (ligt pipe) la fotomultiplicator.

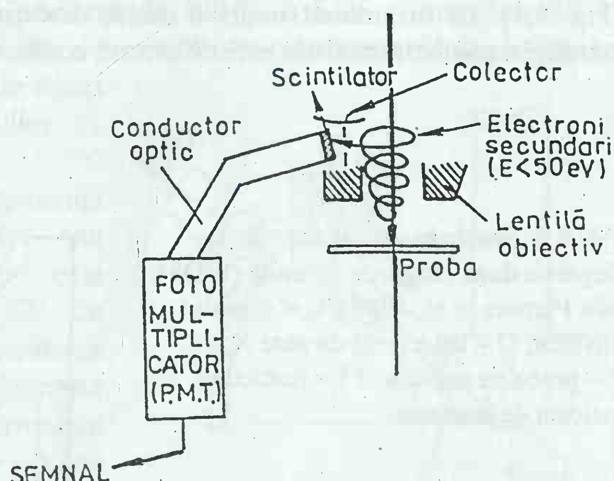


Fig. 4.3. Detectorul de electroni secundari cu scintilator şi fotomultiplicator, (după Pumnea et al. 1988).

Detectorii pentru electronii retroîmprăştiaţi. Aceşti detectori sunt construiţi din plăcuţe de siliciu cu litiu care sunt acoperite cu un film de aur. Prin aplicarea unui curent de tensiune mare transversal pe aceste plăcuţe, electroni de energii mari sunt atraşi de detector care induce un curent ce este transmis la amplificare. În mod curent se folosesc perechi de detectori care utilizează semnalul sumă sau diferenţă şi care furnizează informaţii despre topografia suprafeţei probei.

Detectarea electronilor transmişi. Aceşti electroni pot să impresioneze plăci fotografice sau să fie detectaţi de un scintilator cu fotomultiplicator la fel ca şi electronii secundari. Măsurarea energiei pierdute de electroni la traversarea probei poate da informaţii calitative şi cantitative despre natura atomilor din probă. Aceste informaţii se obţin prin intermediul spectrometrelor de electroni, (Fig. 4.4).

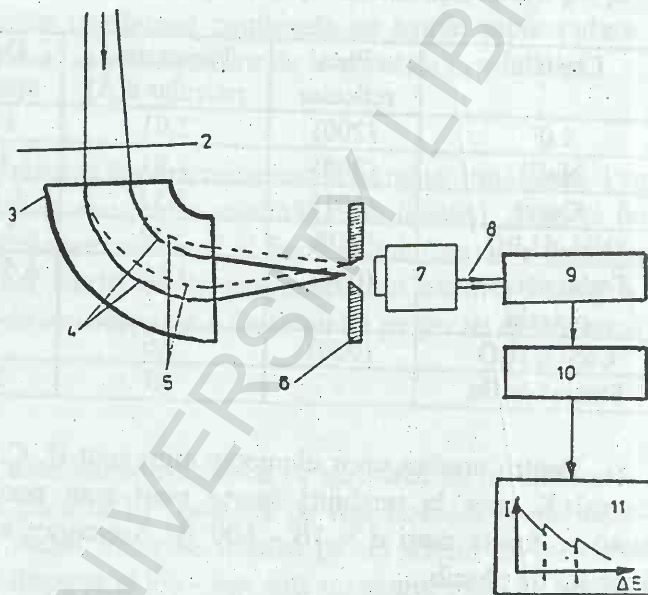


Fig. 4.4. Spectrometrul de electroni pentru energie pierdută (EELS), (din Pumnea et al. 1988): 1 – electroni transmişi prin probă; 2 – ecran de observare; 3 – prismă magnetică; 4 – traiectorii ale electronilor de energie E_o; 5 – traiectorii ale electronilor de energie Eo-ΔE; 6 – fereastră de selecţie; 7 – scintilator; 8 – conductor de lumină; 9 – fotomultiplicator; 10 – analizor multicanal; 11 – display video.

Detectarea radiaţiei X caracteristice. Se poate utiliza un analizor de impulsuri după înălţime care poate contoriza impulsurile provenite de la cuantele X situate într-o anumită bandă de energie. Spectrometrul este construit pentru a detecta radiaţiile X dispersate prin difracţie pe un cristal analizor, (Fig. 4.5). La un anumit unghi θ dintre direcţia fasciculului de raze X incident şi suprafaţa cristalului analizor, radiaţia este difractată conform, relaţiei lui Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$.

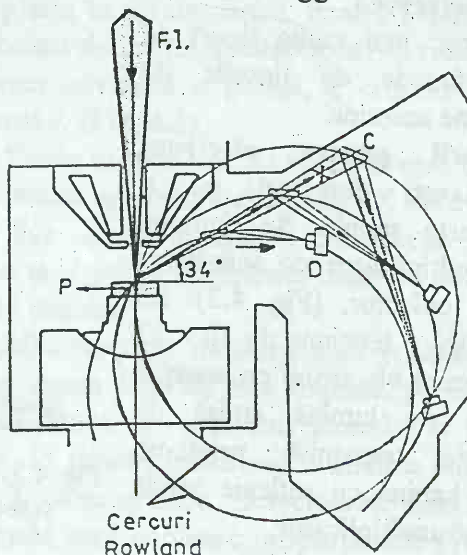


Fig. 4.5. Spectrometru de raze X cu dispersie după lungimea de undă (WDS), (din Pumnea et al. 1988): C – cristalul analizor; D – detectorul de raze X; P – proba de analizat; FI – fasciculul incident de electroni.

În acest fel la detector în urma difracţiei pe cristalul analizor nu pot ajunge numai acele radiaţii X care au lungimea de unda λ_1, sau $n\lambda_1$ conform relaţiei lui Bragg $n\lambda_1 = 2d\sin\theta$. Pentru determinări cantitative este necesar ca radiaţia incidentă de la cristalul analizor să fie interceptată de detector sub un unghi fix. Pentru a fi îndeplinită această condiţie, proba, cristalul analizor şi detectorul trebuie să se dispună după un cerc denumit cerc Rowland. Există două tipuri de spectrometre, unul cu planul cercului vertical (JEOL) şi altul cu planul oblic (Cameca). Primul necesită un spaţiu mic de montaj, iar al doilea o adâncime mare de focalizare. Cu aceste spectrometre se pot detecta elemente cu $Z \geq 5$.

Spectrometre cu dispersie după energie. Aceste detectoare sunt constituite din semiconductori, iar energia cuantelor X ridică electronii cristalului de siliciu din banda de valenţă în banda de conducţie. Pentru diminuarea zgomotului se foloseşte un preamplificator cu un tranzistor cu efect de câmp (FET) montat direct pe detector, care se răceşte cu azot lichid. Separarea după energie a impulsurilor provenite din detector se realizează cu un analizor multicanal, (Fig. 4.6), sau se utilizează direct un calculator pentru stocarea şi prelucrarea spectrului după procesorul de impulsuri şi convertorul analog digital (ADC) Timpul de analiză este foarte scurt, dar nu se pot detecta decât elementele cu $Z \geq 10$.

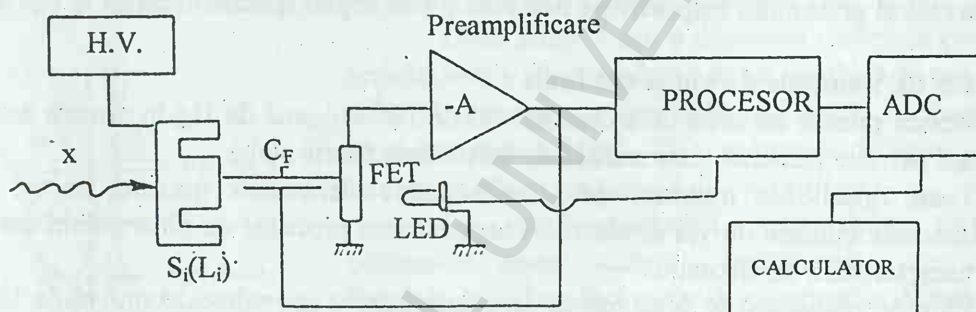


Fig. 4.6. Schema bloc a spectrometrului cu dispersie după energie (EDS).

Detecţia radiaţiilor se realizează cu o eficienţă de 100 % la EDS şi numai de 30 % WDS. În schimb WDS are o rezoluţie foarte înaltă şi poate rezolva suprapunerile de pic-uri. La unele tipuri instrumentale se pot monta ambele tipuri de spectrometre pentru detectarea radiaţiilor X caracteristice, (Fig. 4.7).

Contoarele care intră în componenţa microsondelor sunt de tip Geiger Muller sau proporţionale. Cele mai utilizate sunt cele proporţionale (vezi fluorescenţa de raze X). Cu ajutorul acestor contoare se măsoară intensitatea fiecărei radiaţii al cărei unghi de reflexie defineşte lungimea de undă şi frecvenţa. Prin măsurarea intensităţii radiaţiilor monocromatice se poate determina concentraţia fiecărui element din probă.

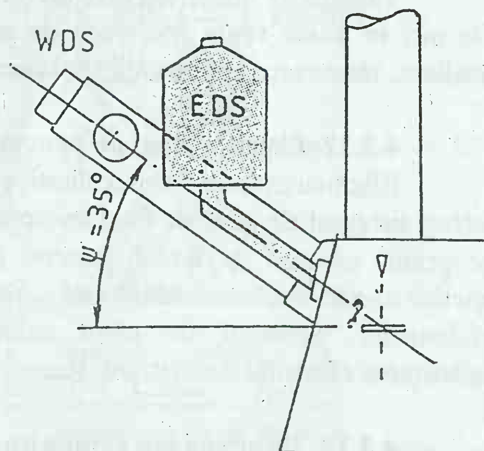


Fig. 4.7. Schema unui sistem cu dublu spectrometre EDS şi WDS.

4.3.8. Microscopul de poziţionare

Acesta este reprezentat printr-un microscop

optic. Cu ajutorul acestui microscop se pot selecta granulele de analizat şi aducerea lor în centrul firelor reticulare unde este focalizat spotul de electroni. De asemenea se poate selecta suprafaţa pentru analiză, care nu trebuie să aibă asperităţi, fisuri. Aceste microscoape au puteri de mărire de 400-500x. Microsondele de tip Jeol sunt dotate cu microscoape care dau informaţii asupra caracteristicilor morfologice, structurale ale probei de analizat.

4.3.9. Dispozitiv scanning

Prin intermediul unui dispozitiv denumit scanning se poate explora sistematic suprafaţa probei pe parcele de câteva sute de microni. Prin măturarea suprafeţei eşantionului de către fasciculul de electroni, fiecare element va emite radiaţii X caracteristice. Radiaţiile X caracteristice sunt separate de cristalul analizor şi se obţin radiaţii monocromatice. Radiaţia monocromatică pătrunde într-un contor, care în funcţie de intensitatea razei caracteristice, reglează intensitatea fasciculului de înregistrare într-un tub catodic. Acest fascicul mătură ecranul fluorescent al tubului, sincron cu fasciculul electronic primar ce cade pe probă. În acest fel se reproduce repartizarea unui element pe suprafaţa şlefuită a eşantionului. Pe ecranul fluorescent apare imaginea de raze X a elementelor din materialul studiat. Imaginea se poate înregistra cu un aparat fotografic. Prin aceste imagini se poate determina repartiţia elementului chimic în cadrul granulului respectiv pentru care a fost reglat spectrometrul.

4.3.10. Pompele de vid şi vid înalt

Aceste pompe au rolul de a crea un vid de 10^{-5} coloană de Hg în camera probei. Vidul foarte înalt permite trecerea unor radiaţii de intensitate foarte slabă.

Toate tipurile de microscoape şi microsonde electronice necesită un vid înalt (10^{-4} mbar). În aceste condiţii de vid se elimină contaminarea probelor cu filme subţiri care modifică energia caracteristică electronilor.

Vidul se realizează în două trepte. În prima treaptă se realizează un vid de 10^{-3} mbar cu ajutorul unor pompe cu ulei. În a doua treaptă se realizează un vid de până la 10^{-8} mbar cu pompe de difuzie. Pentru obţinerea unui vid foarte înalt se folosesc pompe turbomoleculare. Cu ajutorul acestor pompe se obţine un vid curat de până la 10^{-10} - 10^{-11} mbar.

4.3.11. Tabloul de comandă

Tabloul de comandă este un dulap electronic care permite efectuarea tuturor reglajelor. De aici se poate regla tensiunea de accelerare, fasciculul de electroni, deplasarea cristalului analizor, măsurarea intensităţii şi obţinerea imaginilor de raze X.

4.3.12. Calculatorul de proces

Efectuarea analizelor calitative şi cantitative în special este dirijată de un calculator, întreg sistemul de analiză fiind complet automatizat. Dirijarea de calculator se realizează prin programe ce sunt de limbaj general şi programe pentru analiza cantitativă şi calitativă. La analiza cantitativă intensităţile radiaţiilor monocromatice ale probei sunt comparate cu cele ale etaloanelor, automat de către calculator. Rezultatele primare sunt recorectate pentru înlăturarea efectului de matrice. Recorectarea se realizează prin programe speciale de corecţie.

4.3.13. Imprimanta şi monitorul

Aceste două părţi componente sunt realizate pentru afişarea rezultatelor analitice. Pe imprimantă pot să se obţină şi imaginile de distribuţie raze X. Aceste imagini pot să fie reţinute

pe o peliculă foto sau să fie direct salvate în computer şi imprimate ori de câte ori este necesar.

4.4. Formarea imaginii în microscopie electronică

Imaginea depinde de tipul de microscop electronic. Imaginea şi contrastul se poate obţine atât prin sistemul CEM cât şi prin sistemul SEM.

4.4.1. Formarea imaginii şi a contrastului în sistemul CEM

Contrastul unei imagini permite identificarea unui obiect şi a configuraţiei acestuia. Contrastul imaginii se poate obţine dacă există diferenţe între coeficienţii de absorbţie dintre diferitele puncte ale probei.

În microscopul polarizant şi metalografic imaginea se formează prin diferenţa de polarizaţie şi reflectivitate. În microscopia electronică contrastul este de trei tipuri:

- contrast obţinut prin împrăştierea electronilor;
- contrast prin difracţie;
- contrast de fază.

Dacă proba analizată este amorfă electronii sunt împrăştiaţi şi sunt absorbiţi de către o apertură situată la ieşirea electronilor din probă în spatele lentilei obiectiv, (Fig. 4.8).

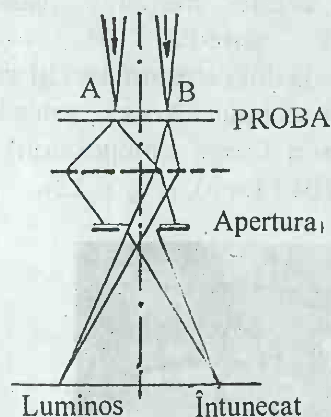


Fig. 4.8. Formarea imaginii şi contrastul în sistemul CEM prin absorbţia electronilor împrăştiaţi.

Dacă zona A are o densitate mai mare produce o împrăştiere a electronilor sub un unghi mai mare decât zona B, care are o densitate mai mică. În imagine ele apar iluminate diferit. Prin asemenea imagini se obţin informaţii şi asupra topografiei suprafeţei.

În cazul analizării materialelor cristalizate contrastul apare datorită fenomenelor de difracţie. Reţelele cristaline în funcţie de compoziţie difractă diferit fasciculele de electroni. Aproape toate fasciculele difractate sunt reţinute de aparatură, (Fig. 4.9). La ecranul de observaţie ajung numai fasciculele de electroni de intensităţi diminuate cu valorile intensităţilor fasciculelor difractate oprite de apertură.

Imaginea obţinută prin difracţia electronilor poartă denumirea de imagine în câmp luminos (BFI - Bright Field Image). Dacă apertura este astfel deplasată încât să permită difuzarea fasciculelor directe şi trecerea celor difractate se obţine o "imagine în câmp întunecat" (DFI-Dark Field Image).

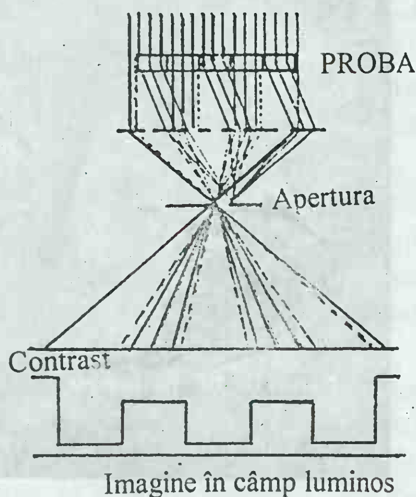


Fig. 4.9. Formarea imaginii şi a contrastului în câmp luminos.

Această ultimă imagine este foarte mult folosită deoarece fluxul de electroni ce ajunge la placa fotografică este foarte mic şi permite mărirea timpului de expunere. În acest fel se obţine o imagine cu un contrast foarte bun.

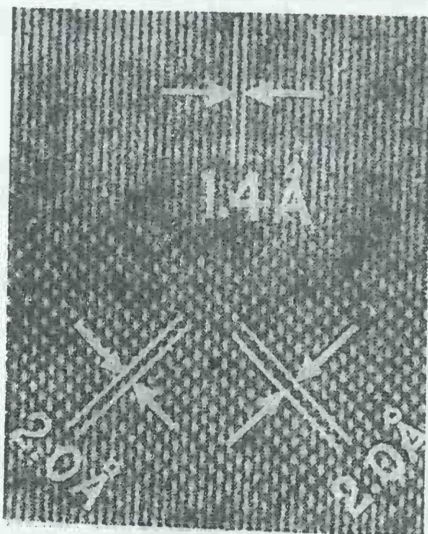


Fig. 4.10. Imaginea unei reţele datorită interferenţei undelor electronice.

În cazul în care se analizează cristale cu forme geometrice, condiţiile de reflexie sunt satisfăcute pe întreaga suprafaţă şi în acest fel cristalul va apărea luminos sau întunecat.

Interferenţa dintre două sau mai multe unde electronice (o undă difractată care a trecut de apertură şi o undă transmisă) creează în planul imaginii o figură cu contrast periodic de franje denumită imaginea reţelei, (Fig. 4.10).

4.4.2. Formarea imaginii şi contrastul în SEM

Contrastul şi formarea imaginii în sistemul SEM depinde de tipul de electroni utilizaţi.

Contrastul de compoziţie şi topografic. Pentru obţinerea acestei imagini de baleiaj se utilizează două semnale de electroni retroîmprăştiaţi de la doi detectori aşezaţi simetric faţă de axa microscopului. Aceste semnale dau imaginea de compoziţie (BEI - compo, Backscattered Eletron Image Composition), (Fig. 4.11). Diferenţa dintre aceste semnale dă imaginea fotografică (BEI topo), (Fig. 4.12).

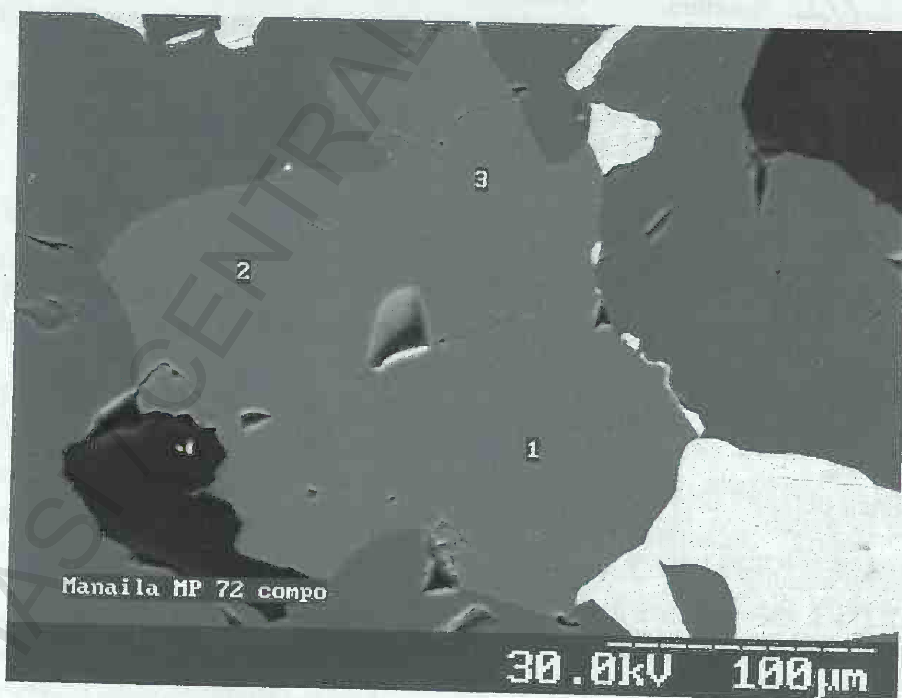


Fig. 4.11. Imaginea de compoziţie într-un minereu polimetalic.



Fig. 4.12. Imaginea topo pentru un granul de pirită cu o incluziune de lillianit.

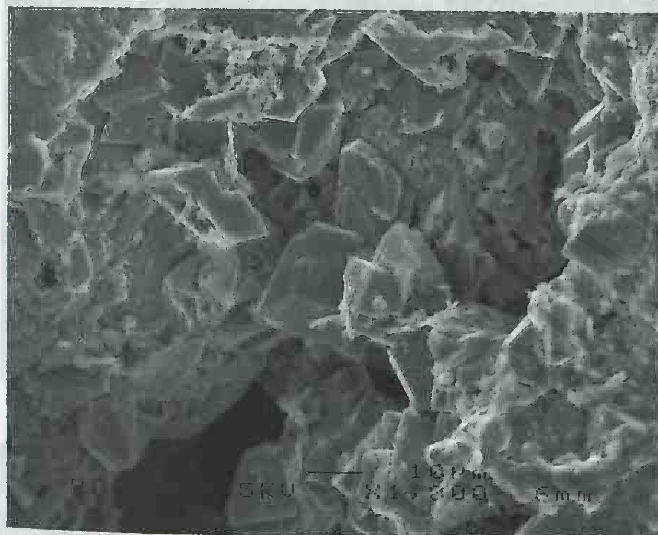


Fig. 4.13. Imagine de electroni secundari.

Contrastul de electroni secundari. În cazul în care se utilizează electroni secundari (Secondary Electron Image - SEI) contrastul topografic este dominant, (Fig. 4.13.). În acest caz se atinge rezoluţia maximă deoarece se utilizează fascicule incidente de explorare foarte fine.

Influenţa topografiei probei asupra formării contrastului este foarte importantă deoarece electronii împrăştiaţi şi electronii secundari depind de unghiul de înclinare a diferitelor elemente de înclinare ale probei. Aceste imagini permit o focalizare pe adâncime de cca. 15 mm, ceea ce permite o bună explorare a fracturilor din metale.

Contrastul de electroni canelaţi apare în urma interacţiunii dintre fasciculul de electroni cu un monocristal. În acest fel apare o împrăştiere selectivă în funcţie de înclinarea fasciculului incident şi poziţionarea acestora faţă de planele reţelei cristalografice. Contrastul de electroni canelaţi se poate obţine fie prin semnale de electroni secundari fie prin semnale de electroni retroîmprăştiaţi. Prin examinarea unor astfel de materiale electronii pătrund adânc în cristal şi după o primă împrăştiere îşi schimbă direcţia, iar energia rămasă nu le mai permite să iasă din cristal.

Pentru a se obţine imagini de electroni canelaţi (ECP - Electron Chaneling Pattern), trebuie ca un cristal să fie astfel orientat încât în timpul baleiajului, fasciculul incident să parcurgă unghiuri θ aflate într-un anumit domeniu "d". Proba trebuie să fie un monocristal de câţiva mm. Aceste imagini ajută la determinarea orientării cristalului, precum şi la determinarea eventualelor imperfecţiuni în cristal.

Contrastul magnetic. În anumite materiale feromagnetice, câmpurile magnetice pot afecta interacţiunea dintre material şi electronii din fasciculul primar în SEM. Aceste modificări pot fi utilizate pentru a produce contraste specifice pentru unele materiale. Aceste contraste sunt produse de interacţiunea electronilor secundari şi a electronilor cu energie mare cu câmpurile magnetice externe şi interne.

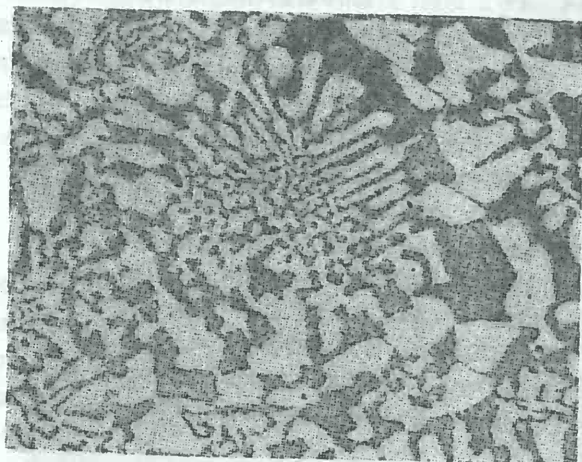


Fig. 4.14. Imagine de electroni absorbiţi.

Contrastul de electroni absorbiţi (AEI - Absorbed Electron Image). Dacă proba examinată este groasă, intensitatea curentului transmis este nulă. În acest fel se poate obţine o imagine de electroni secundari şi retroîmprăştiaţi cu contrastul inversat, (Fig. 4.14.).

Contrastul pentru imagini de distribuţie raze X. Pentru obţinerea acestor contraste se utilizează radiaţia X caracteristică folosită ca semnal modulator în SEM. Radiaţia X se poate obţine cu sistemele WDS sau EDS. Imaginea de raze X este o imagine de

1 2

3 4

Fig. 4.15. Imagine de compoziţie şi "imaginile" de raze X corespunzătoare: 1 – imagine de compoziţie; 2 – imagine de raze X cu distribuţia aurului; 3 – imagine de raze X cu distribuţia fierului; 4 – imagine de raze X cu distribuţia argintului.

distribuţie de puncte cu densitatea proporţională cu concentraţia elementului în câmpul de imagine respective, (Fig. 4.15.). În această imagine se observă distribuţia elementelor chimice într-un granul de aur nativ asociat cu pirită şi inclus în cuarţ. Se observă suprapunerea punctelor pentru aur şi argint peste granulul de aur nativ (de culoare deschisă) şi a punctelor pentru fier peste suprafeţele ocupate de pirită.

Distribuţia unui element după o anumită direcţie în probă. Această distribuţie se realizează foarte uşor dacă se explorează proba cu un fascicul incident de electroni pe acea direcţie. Intensitatea radiaţiei X caracteristice pentru un element cercetat dă distribuţia acelui element. Dacă se suprapune această distribuţie peste un tip oarecare de imagine se obţine o fotografie şi o diagramă care arată distribuţia calitativă a elementului cercetat după acea direcţie pe suprafaţa probei, (Fig. 4.16.).

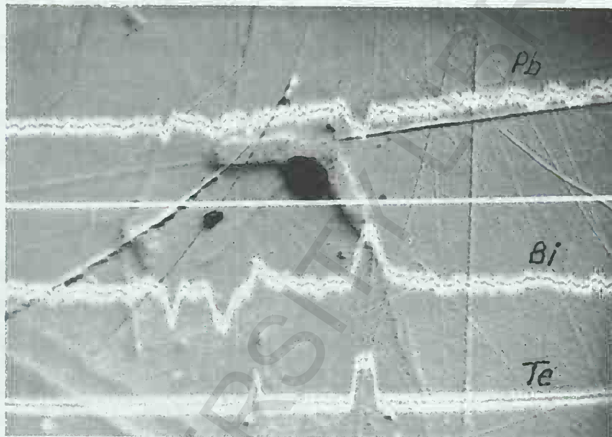


Fig. 4.16. Distribuţia elementelor chimice după o direcţie într-un granul de galenă.

4.5. Tipuri de microscoape şi microsonde electronice

După principiul de funcţionare, microscoapele electronice se clasifică în câteva tipuri reprezentative, care diferă şi prin caracterul analizelor posibile.

4.5.1. Microscoapele electronice convenţionale sau de transmisie (CEM, TEM)

Aceste microscoape vizualizează structura probei prin electronii transmişi care sunt focalizaţi spre a forma imaginea probei pe un ecran fosforescent de BaS, CdS, sau ZrO_2. Înregistrarea imaginii se face pe plăci sau planfilme fotografice poziţionate în planul ecranului de observaţie. Rezoluţia practică a ajuns până la 1,4 Å, la tensiuni cuprinse între 40 kV şi 3 MV. Aparatele de acest tip ce utilizează tensiuni de accelerare de peste 200 kV formează clasa de microscoape electronice de ultraînaltă tensiune. Aceste microscoape asigură puteri de mărire uzuale cuprinse între 5000 - 500000 X. Principiul de funcţionare al microscopului electronic prin transmisie este prezentat în figura 4.17.

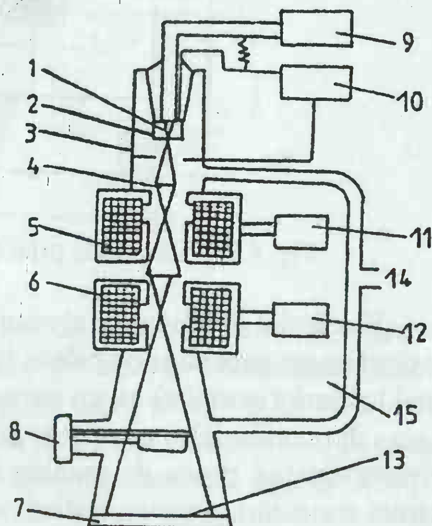


Fig 4.17. Schema de principiu a microscopului electronic de transmisie: 1 – filament; 2 – catod; 3 – anod; 4 – proba; 5 – lentilă obiectiv; 6 – lentilă proiectare; 7 – ecran fluorescent; 8 – dispozitiv de fotografiere; 9 – alimentarea filamentului; 10 – alimentarea cu tensiune înaltă; 11 – alimentarea lentilei obiectiv; 12 – alimentarea lentilei proiectoare; 13 – imaginea electronică; 14 – racord lapompa de vid; 15 – incintă de vidare; (după Pumnea et al. 1988).

Prin alimentarea cu tensiune de accelerare (50 - 100 kV) filamentul de wolfram 1 emite un fascicul de electroni, care sunt apoi accelerați în spațiul dintre catodul 2 şi anodul 3. Fasciculul de electroni străbate proba transparentă 4, trecând apoi prin lentila electromagnetică obiectiv 5 (care produce o mărire intermediară a imaginii) şi în continuare, prin lentilele proiectoare 6, care realizează mărirea finală a imaginii. Fasciculul de electroni impresionează apoi un ecran fluorescent 7. Întregul sistem este introdus într-o incintă vidată de 10^{-5} - 10^{-6} mbar, pentru a se evita impactul electronilor cu molecule de oxigen şi azot sau cu ioni existenți în atmosferă.

Pe plan mondial există un număr restrâns de firme de prestigiu, constructoare de microscoape electronice de transmisie, printre care se remarcă: Philips (Olanda), JEOL şi Hitachi (Japonia).

4.5.2. Microscoapele electronice cu baleiaj - SEM

Aceste microscoape utilizează un fascicul incident focalizat într-un punct de probă ale cărui coordonate x, y variază în timp, în aşa fel încât proba este explorată periodic (baleiată), Goldstein şi Yakowitz (1977) cu acest punct după principiul televiziunii, (Fig. 4.18).

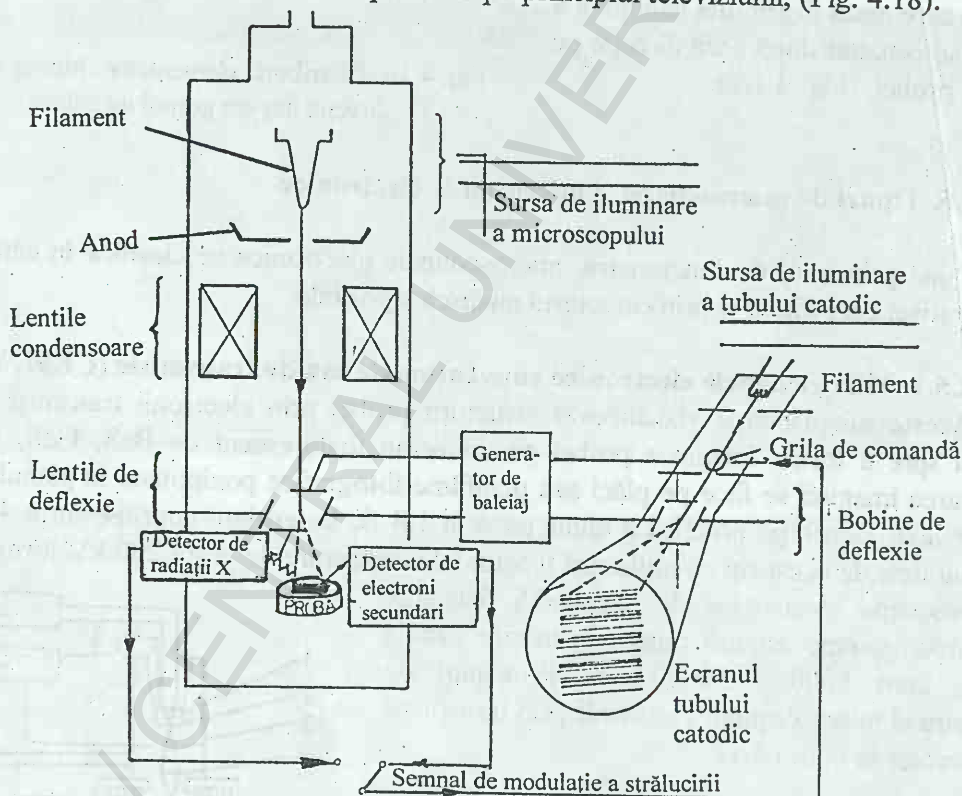


Fig. 4.18. Schema de principiu a microscopului electronic de baleiaj (SEM).

Fasciculul de electroni al unui tub catodic este reflectat după aceeaşi lege pe direcțiile x, y de către un generator de baleiaj unic. Ecranul tubului catodic este modificat în strălucire în timpul baleierii (modulat) cu un semnal aplicat pe o grilă de accelerare (G), semnal ce poate fi oricare din semnalele rezultate din interacțiunea fasciculului incident de electroni al microscopului, cu proba de analizat (semnal video modulator). Se obține astfel o imagine de electroni secundari, retroîmprăştiați, absorbiți, de raze X, în funcție de genul de semnal folosit

pentru modulaţia în strălucire a rastrului tubului catodic de observare a imaginii probei. Rezoluţia atinsă în prezent de aceste aparate este cu un ordin de mărime inferior microscoapelor CEM.

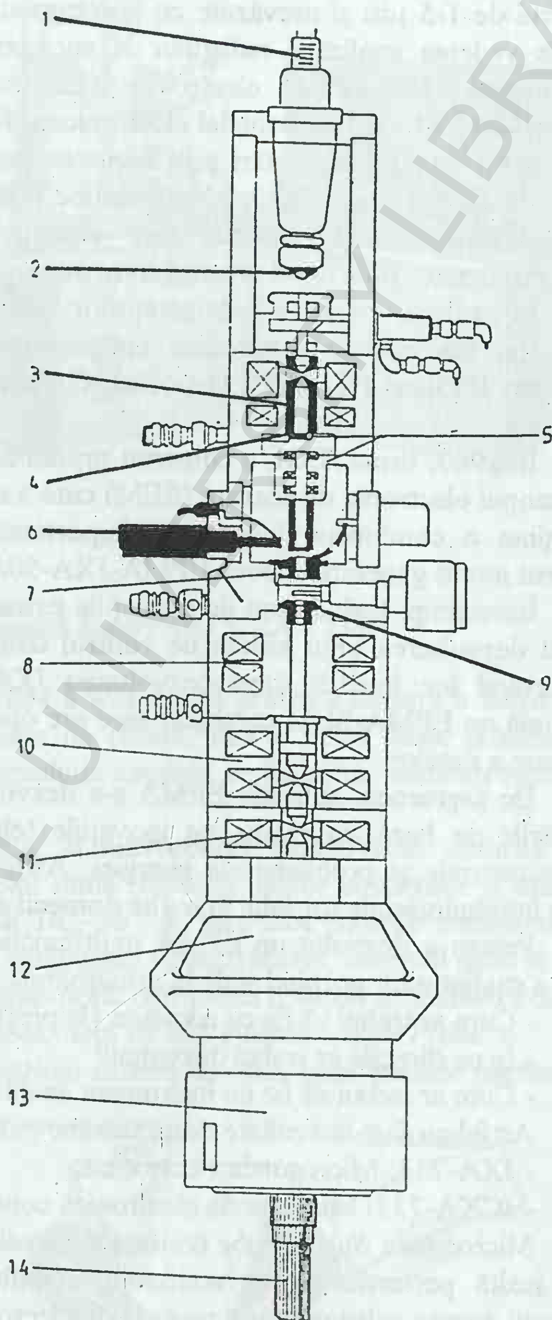


Fig. 4.19. Secţiune prin coloana unui microscop electronic de transmisie cu anexe de baleiaj (CEM, SEM, STEM): 1 – cablu de înaltă tensiune; 2 – piese Wehnelt; 3 – set de lentile condensor; 4 – apertura condensor; 5 – lentile de baleiaj; 6 – reglare diafragmă; 7 – apertura obiectiv; 8 – set de lentile obiectiv; 9 – goniometru cu suportul probei; 10 – set de lentile intermediare; 11 - lentile de proiecţie; 12 – display; 13 – cameră foto; 14 – detector pentru electroni transmişi (modul STEM); (după Pumnea et al. 1988).

Dacă proba este folie iar detectorul culege un semnal de electroni transmişi, aparatul se numeşte microscop electronic cu baleiaj prin transmisie (Scanning Transmision Electron Microscope - STEM). Avantajul acestor microscoape faţa de CEM constă în faptul că permit investigarea unor probe-folii mai "groase". Rezoluţia atinsă de STEM este de 15 Å. În prezent, aproape toate microscoapele electronice convenţionale acceptă anexe de baleiaj SEM sau STEM, (Fig. 4.19).

4.5.3. Microsonda electronică

Microscoapele electronice de baleiaj (SEM) dotate cu surse de iluminare (tunuri de electroni capabile să genereze curenţi relativ mari ai fasciculului incident (minim $2 \cdot 10^{-8}$ Å) cu diametrul de 1-5 µm şi prevăzute cu spectrometre de raze X cu dispersie după lungimea de undă în vederea analizării radiaţiilor X caracteristice emise de probă, sunt cunoscute sub denumirea de microsonde electronice (Electron Probe X-ray Microanalyzer - EPMA). Principiul de lucru al microsondei electronice a fost pus la punct de către P. Castaing, care în anul 1949 a efectuat cercetări prin cuplarea unui spectrometru de raze X cu cristal, la un microscop electronic cu lentile electrostatice (Castaing 1955). În studii ulterioare, Castaing a îmbunătăţit construcţia microsondei electronice, prin echiparea acesteia cu lentile electromagnetice, şi cu două spectrometre cu cristal şi unghi de emergenţă al razelor X de 18°.

În prezent, pe baza îmbunătăţirilor aduse, se produc de către o serie de firme din străinătate, microsonde electronice cu performanţe ridicate. Dintre aceste firme sunt de evidenţiat: JEOL şi HITACHI (Japonia), CAMECA (Franţa), Applied Research Laboratories (ARL) s.a.

În 1960, firma JEOL a construit primul EPMA comercial, iar în 1966 au comercializat microscopul electronic de scanare (SEM) care a avut un mare succes. Aceste două instrumente au obţinut o combinaţie funcţională importantă şi în 1971 au evoluat într-un instrument combinat numit generaţia a doua EPMA-JXA-50A.

Între timp, ţinând cont de aplicaţiile extraordinare în tehnologia computerelor, JEOL a început dezvoltarea unui sistem de control computerizat, legat de activitatea EPMA, acest lucru având loc imediat după dezvoltarea JXA-50A. Astăzi e cunoscut faptul că EPMA reprezintă un EPMA-SEM combinat care are operaţii controlate de computer şi posibilităţi de procesare a datelor.

De asemenea, aplicaţia EPMA s-a dezvoltat rapid de la întrebuinţările limitate pentru cercetările de bază, în relaţie cu inovaţiile tehnologice şi poluarea mediului înconjurător, resurse naturale şi probleme ale energiei. Astfel, EPMA este privit acum ca un instrument pentru întrebuinţări de tot felul în multe domenii ale ştiinţei şi industriei.

Pentru a dezvolta un EPMA multifuncţional care să satisfacă toate aceste necesităţi, JEOL a studiat mult pornind şi de la următoarele întrebări:

- Cum ar trebui să fie cu adevărat (la propriu) EPMA?
- În ce direcţie ar trebui dezvoltat?
- Cum ar trebui să fie un instrument analitic?

Astfel au fost dezvoltate două sisteme mult mai perfecţionate reprezentate prin:

- JXA-733: Microsonda electronică;
- JCXA-733: Microsonda electronică controlată computerizat.

Microsonda *SuperProbe* realizează „analize nedistructive ale elementelor din arii mici" cu o înaltă performanţă, cu acurateţe, stabilitate şi viteză. Permite obţinerea diverselor informaţii despre substanţe prin metode de electroni secundari, electroni împrăştiaţi şi electroni absorbiţi etc. De asemenea, oferă simplitate operaţională şi siguranţă pentru a o face aplicabilă într-o largă varietate de domenii. Completat cu experienţele noastre tehnologice acumulate, microsonda *SuperProbe* reprezintă a treia generaţie EPMA, permiţând o viitoare extindere, (Fig. 4.20).

Sistemul electrono – optic

Microsonda *SuperProbe* oferă maximum de performanţă electrono-optică, fără a sacrifica performanţa sistemului spectrometric şi cea a microscopului optic.



Fig. 4.20. Microsonda electronică *SuperProbe* JCXA – 733.

Cu alte cuvinte, microsonda *SuperProbe* a fost creată pentru a asigura o foarte bună analiză cu o abatere mică şi o densitate mare de curent, fără a strica deloc echilibrul de performanţă dintre intensitatea razelor X şi rezoluţia lungimii de undă, un echilibru esenţial al sistemului spectrometric al razelor X.

De asemenea, sistemul electrono-optic al microsondei *SuperProbe,* datorită mini-lentilelor unice, deschizăturii obiectivelor, celor două trepte de lentile condensor şi câmpului magnetic, oferă o rază largă de curenţi de la 10^{-5}~10^{-12} Å, care face posibilă realizarea până acum imposibilă a performanţei microsondei, combinând voltajul scăzut, curentul mare şi sonda cu diametru mic. De exemplu, sistemul electrono-optic permite ca o sondă cu diametrul de 1 µm să se obţină în condiţii de 10 KV, 1 µA. De aceea, noul EPMA e numit „*SuperProbe*".

Mini Lentilele (Lentila). În ciuda mărimii extrem de mici, mini-lentilele microsondei *SuperProbe* furnizează un diametru maxim egal cu jumătate din distribuţia câmpului magnetic raportat la lentila de dimensiuni mari a obiectivelor, (Fig. 4.21).

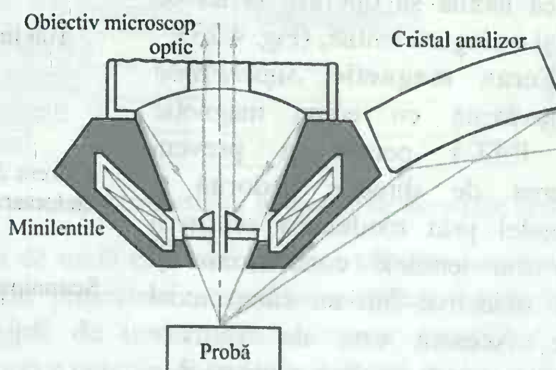


Fig. 4.21. Poziţia lentilelor în raport cu proba şi cristalul analizor.

Această caracteristică, împreună cu distanţa scurtă de lucru (WD), minimalizează abaterea sferică (Cs), permiţând obţinerea unei microsonde electronice cu o densitate mare de curent electric.

Datorită mărimii lor, mini-lentilele furnizează un spaţiu mare în

jurul probei, permiţând detectarea efectivă a electronilor secundari şi uşoara manevrare a probei. De asemenea, permite ca lucrul cu EPMA şi SEM să se desfăşoare la fel cu WD. Datorită design-ului special, mini-lentilele furnizează o examinare independentă de fluxul magnetic şi de câmpul magnetic dispersat datorită sistemului de construcţie.

Deschizătura obiectivului. Deschizătura convenţională a obiectivului este plasată în centru între lentile. Deoarece unghiul deschizăturii este tot timpul menţinut constant, diametrul minim al sondei poate fi obţinut doar la o anumită valoare a sondei curente.

Deschizătura obiectivului a microsondei *SuperProbe*, localizată la o poziţie foarte ridicată faţă de lentilă, (Fig. 4.22), permite ca unghiul optim al deschizăturii să fie obţinut pentru fiecare valoare a sondei curente. De aceea, diametrul minim al probei poate fi totdeauna obţinut chiar şi la un voltaj scăzut şi un curent mare.

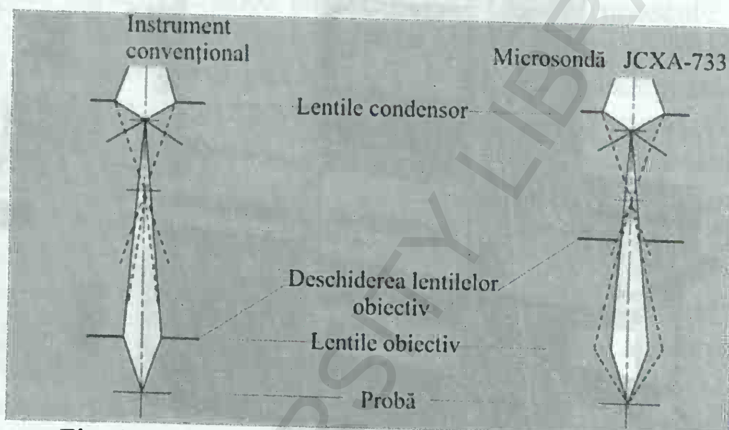


Fig. 4.22. Poziţia aperturii obiectivului la microsonda *SuperProbe* în comparaţie cu instrumentele convenţionale.

Lentilele condensatoare. Lentila condensatoare a *SuperProbei* este de două tipuri, permiţând probei să fie verificată pe o rază mai largă de la 10^{-5}~10^{-12} Å. Lentilele şi piesele de la poli sunt amândouă fixate precis în corpul microsondei şi cele două stadii sunt complet legate între ele electric, făcând ca lentila să opereze la fel de uşor ca şi o singură lentilă, (Fig. 4.23).

Ecran magnetic. *SuperProbe* este prevăzută cu ecran magnetic (JEOL PAT.) pentru a preveni schimbarea de direcţie nedorită a microsondei prin modelarea scurgerii fluxului din lentilele condensoare şi lentilele obiective într-un câmp axial simetric. Aceasta este de o mare importanţă pentru analiza cantitativă a elementelor.

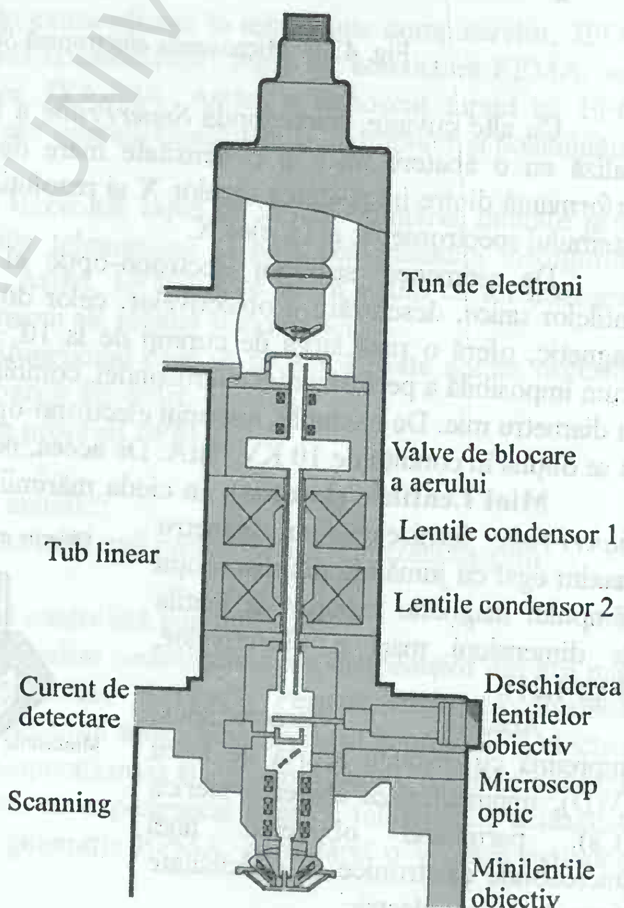


Fig. 4.23. Secţiune prin corpul sondei cu poziţia lentilelor.

Sistemul spectrometric de raze X. Sistemul spectrometric de raze

X al microsondei *SuperProbe* este proiectat să dea cele mai noi performanţe în ceea ce priveşte echilibrul între unghiul de 40° al razelor X (de închidere a razelor X) şi distanţa de funcţionare (11 mm) şi fără a sacrifica factorii necesari în sistemul electrono-optic pentru analiza nedistructivă şi cantitativă a elementelor.

Microsonda *SuperProbe* poate fi echipată cu spectrometre dispersive de raze X, având până la 5 lungimi de undă. Acestea sunt de tipul concentrare liniară echipate cu două cristale schimbabile, o deschizătură de detecţie variabilă în trei timpi şi un detector, (Fig. 4.24).

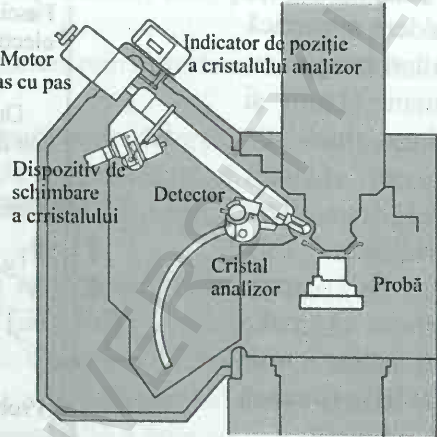


Fig 4.24. Schema constructivă a spectrometrele de raze X.

Performanţa lor a fost foarte mult îmbunătăţită prin creşterea unghiului de scanare Bragg (2θ = 25° - 130°), aria efectivă extinsă a cristalelor analizoare şi prin îmbunătăţirea debitului gazului şi a umplerii cu xenon. Instalaţia unui spectrometru nou (ADSTX), exclusiv pentru analiza elementelor uşoare permite ca intensitatea razelor X obţinută pentru Bkα, Ckα să fie de 2-3 ori mai mare faţă de a spectrometrului de raze X standard. Apertura de detecţie este totdeauna poziţionată perpendicular pe direcţia razelor X incidente la punctul central al razelor X difractate în cercul Rowland. Aceasta permite împrăştierea razelor X şi ca fluxul de electroni să fie întrerupt, îmbunătăţeşte şi rezoluţia lungimilor de undă a razelor X detectate. Deflectorul electrostatic furnizează înaintea aperturii şi în jurul lentilelor obiectiv cantitatea de electroni reflectaţi (împrăştiaţi înapoi) de la probă.

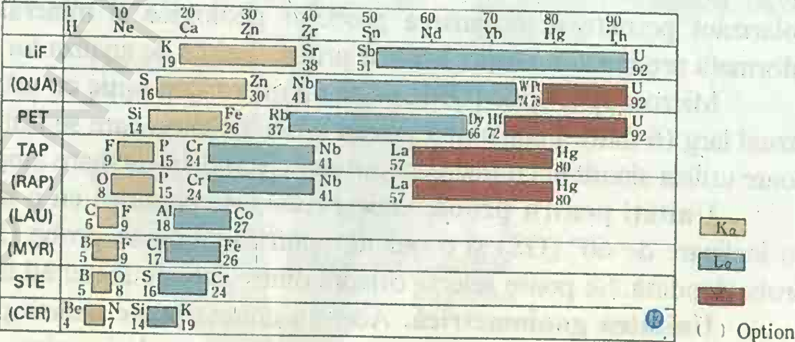


Fig. 4.25. Selectarea spectrometrelor în funcţie de domeniul radiaţiilor X.

Cercul Rowland şi cristalele analizoare. Funcţionarea spectrometrului cu raze X se exprimă în funcţie de intensitatea razelor X şi rezoluţia lungimii de undă. Intensitatea razelor X este cu atât mai mare cu cât cercul Rowland este mai mic şi cu cât cristalul este mai mare. Rezoluţia lungimii de undă este mai bună cu cât este mai mare cercul Rowland. Spectrometrele *SuperProbe* sunt proiectate pentru un echilibru foarte bun între intensitatea razelor X şi rezoluţia lungimii de undă, prin utilizarea cristalelor mari cu caracteristici de concentrare bune şi cu o rază a cercului Rowland adecvată pentru acestea (140 mm).

Spectrometrele sunt prevăzute cu 4 tipuri diferite de cristale, stearatul de bariu(STE), ftalat de potasiu (TAP), pentaclorură de taliu (PET), fluorură de litiu (LIF) ca standard,

permiţând astfel analiza elementelor de la 5B la 92U, (Fig. 4.25). Fiecare cristal poate fi selectat prin telecomandă din afara vidului. Mai jos sunt prezentate combinaţiile standard de cristale şi de detectoare cu raze X, atunci când sunt instalate cele 5 spectrometre.

Microscoape optice. *SuperProbe* este prevăzut cu un microscop optic (OML), (Fig. 4.26). utilizând un obiectiv reflectant inelar ca standard. Acest microscop optic permite selectarea punctului de analiză prin observare optică şi analiză cu raze X, care sunt simultane.

Obiectivul reflectant este luminos, cu o deschidere numerică de 041 şi oferă imagini cu rezoluţie mare (1μm) şi cu adâncime mică de focalizare (1μm). Microscopul optic oferă imagini ridicate, care facilitează în mare măsură selecţia câmpului vizual. Utilizarea unui binoclu (OMB) uşurează şi mai mult observaţia.

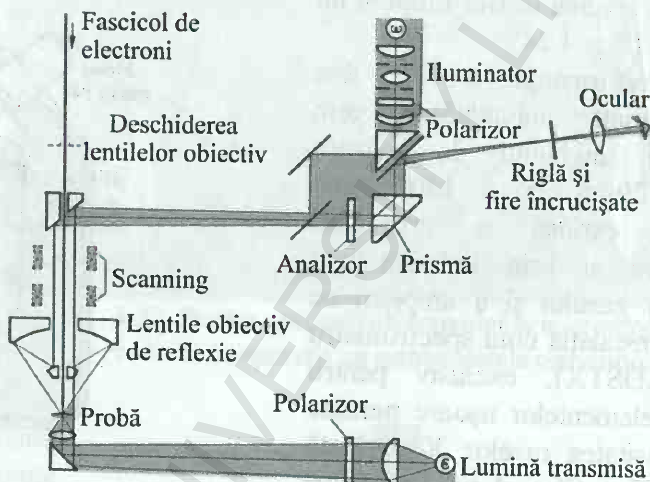


Fig. 4.26. Schema microscopului optic de control şi selectare a imaginilor.

Pentru observarea probelor după modul în care se face în domeniile geologiei şi mineralogiei, există un iluminator de transmisie (OMT). Acesta permite observarea probei pe întreaga suprafaţă aproape (25mm x 43mm) cu luminozitate uniformă. Iluminatorul de transmisie este prevăzut cu un polarizor rotativ de 360°, care poate fi combinat cu analizorul microscopului optic, pentru a face microscopul optic utilizabil ca microscop polarizant. Acest microscop polarizant permite determinarea probelor geologice şi mineralelor pe culori, oferind astfel informaţii preliminare asupra acestor probe, înainte de analiza lor pe elemente.

Microscopul optic (OML) este un microscop optic cu mărire scăzută (30ori) şi cu câmp vizual larg (6 mm). Pentru observarea probelor mari, care se utilizează în activitatea EPMA, se poate utiliza simultan cu microscopul optic standard de mare amplificare.

Unităţi pentru probe. *SuperProbe* este prevăzut cu o unitate goniometrică eucentrică cu înclinare de 60° (GS) şi o unitate pentru mai multe probe (PSS) care poate accepta patru probe deodată. Se poate selecta oricare dintre cele două unităţi în funcţie de scopul cercetării.

Unitatea goniometrică. Această unitate poate înclina probele până la 60° şi le poate roti până la 360°. Fiind eucentric, nu are deplasare de imagine, datorită înclinării probei, şi nu se descentrează datorită mişcării probei. Aceste avantaje fac ca unitatea să fie uşor de utilizat, atât în activitate EPMA, cât şi SEM. Este capabilă de mişcări largi ale probei (X-32 mm, Y–50 mm. Z-21 mm), şi este prevăzut cu patru suporturi pentru probe. Schimbarea probelor se poate efectua rapid şi uşor datorită sistemului de închidere a aerului existent.

Specimene standard. Specimenele standard (etaloane) diferite în număr de 13 (Mg, Al, Si, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Mo, Cd, W, Au) sunt utilizate pentru analiza cantitativă. De asemenea, un specimen ZrO_2 şi o cupă Faraday se află la dispoziţie pentru a asigura poziţia

sondei, mărimea şi forma ei.

Unitatea pentru mai multe probe. Această unitate poate accepta 4 probe deodată, demonstrându-şi capacitatea mai ales la analiza cu raze X controlată de calculator a unui număr mare de probe sau probe cu mai multe puncte de analiză. Este capabilă de mişcări largi ale probelor (X-32 mm, Y- 50 mm, Z -3mm) şi este prevăzut cu patru suporturi pentru probe.

Dispozitiv de control al unităţii, spectrometrului (Spectrometer Stage Controller-SSC). Instalarea SSC pe *SuperProbe* permite spectrometrelor şi unităţii pentru probe să fie controlabile în mod automat. Prevăzut cu un microprocesor, SSC permite efectuarea în timp scurt a măsurătorilor. Caracteristicile sale sunt:

- elementul care va fi măsurat poate fi desemnat prin introducerea numărului său atomic prin tastatură;
- se pot stoca în memorie până la 64 de puncte de detecţie ale spectrometrului sau a punctelor de analiză de pe probă; are un program de analiză calitativă de mare viteză;
- acţionarea manuală a spectrometrelor sau a unităţii pentru probă poate fi efectuată cu o singură apelare ca şi la controlul vitezei.

Electron dispersat. În EPMA, observaţia morfologică este efectuată cu ajutorul unui microscop optic, electroni secundari, electroni dispersaţi etc. Electronii dispersaţi oferă informaţii utile pentru analiza elementelor, ceea ce se numeşte efect al numărului atomic. Din această cauză, permite observarea de mare fineţe a distribuţiei bidimensionale a elementelor constituente de pe suprafaţa specimenului şi selecţia precisă a punctelor de analiză.

Detectorul de electroni dispersaţi. Detectorul de electroni dispersaţi al *SuperProbe* utilizează un element semiconductor de mare sensibilitate, (Fig 4.27). Asigură posibilitatea de observare de mare fineţe la o tensiune accelerată de până la 5 kV şi la curenţi ai sondei de până la 10 – 11A, unde se utilizează un spectrometru de dispersarea energiei EDS. Constând dintr-o pereche de elemente de detecţie montate pe un suport de siliciu, permite un contrast datorită compoziţiei probei (număr atomic mediu) sau unul datorită topografiei suprafeţei care se află sub

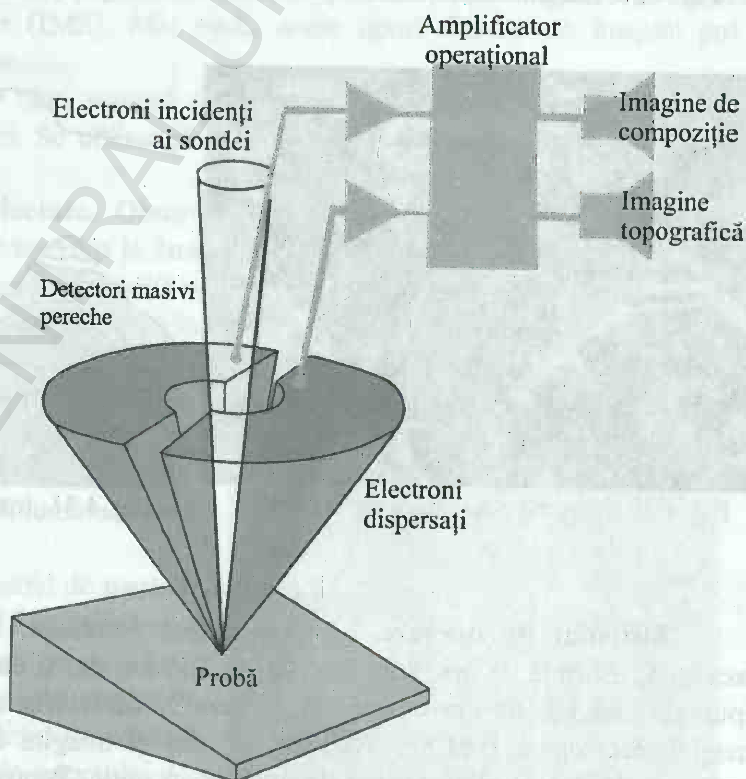
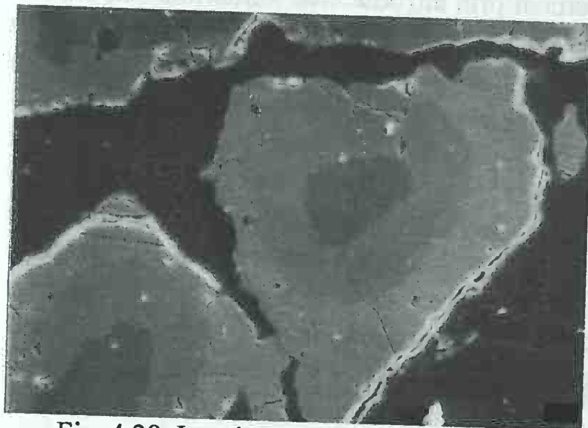
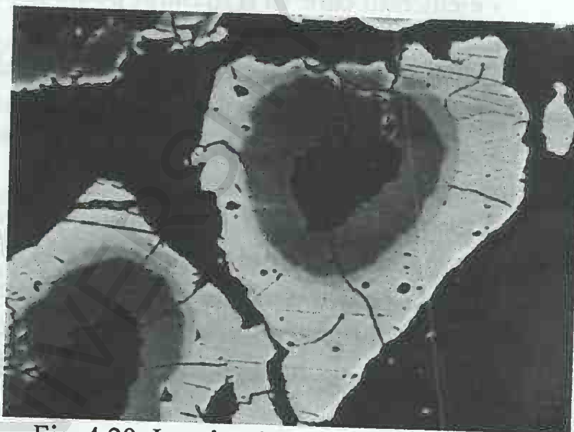


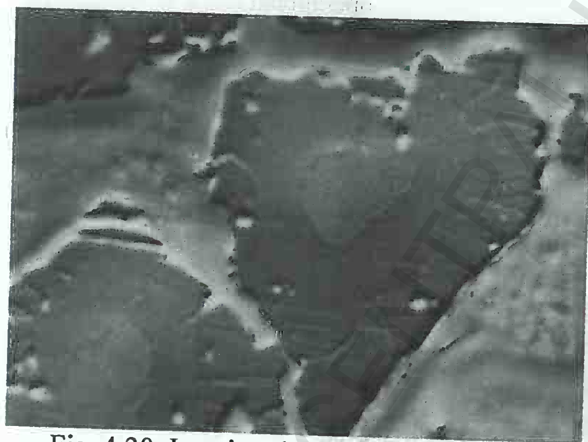
Fig. 4.27. Schema detectorului de electroni dispersaţi al *SuperProbe*.

observaţie separat, prin adăugarea sau retragerea semnalelor de ieşire, respectiv a elementelor de detectare.

Contrast compoziţional. Acesta reprezintă o imagine electronică secundară, (Fig. 4.28), o imagine de compoziţie electronică dispersată, (Fig. 4.29), şi o imagine electronică topografică, (Fig. 4.30) a unui anumit mineral. Imaginea electronică dispersată este adecvată pentru observarea de mare fineţe, distribuţia bidimensională a compoziţiei specimenului şi este importantă pentru selectarea unui punct de analiză detaliat. Noul detector de electroni dispersaţi utilizat de *SuperProbe* oferă rezoluţie mare în funcţie de numărul atomic. După cum se arată în figura 4.31, detectorul diferenţiază deosebirile de număr atomic, 13.45, 14.02 şi 14.40.


Fig. 4.28. Imagine electronică secundară.


Fig. 4.29. Imagine de compoziţie electronică dispersată.


Fig. 4.30. Imagine electronică topografică.

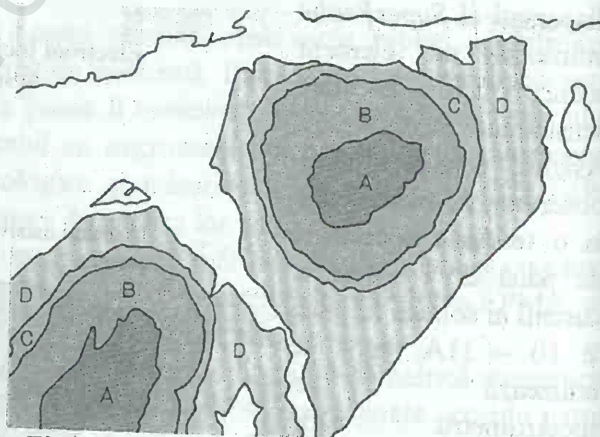


Fig. 4.31. Imagine de diferenţiere după numărul atomic.

Sistemul de operare. Un instrument combinat, *SuperProbe* oferă o funcţionare excelentă, uşurinţă de operare nu numai ca EPMA, dar şi ca SEM. Permite observarea multor tipuri de imagini, nu numai imagini cu raze X caracteristice, imagini electronice secundare, imagini electronice BACKSCATTERED, dar şi imagini electronice transmise, imagini cu luminescenţă de catod şi imagini de microscop optic. Pentru a permite chiar şi unui operator neexperimentat să utilizeze sistemul cu uşurinţă, *SuperProbe* dispune de o utilizare largă a funcţiilor de legătură, funcţii noi convenabile, cum ar fi detector de sondă pe bază de curent,

dispozitiv de control al diametrului sondei, afişaj dublu şi poziţionare cu iluminare.

Imagine electronică secundară. Incorporând funcţii unice cum ar fi microscopul de electroni cu scanare, *SuperProbe* garantează o rezoluţie de 7nm. Mărirea variază de la 20x la 360000x.

Imaginea electronică transmisă. O imagine electronică transmisă poate fi observată utilizând detectorul de electroni transmişi (TED). O rezoluţie mare (4 nm) se poate obţine, deoarece tensiunea de accelerare maximă este de 50kV. Schimbarea de imagini cu câmp luminos şi întunecat se poate face uşor din afara vidului.

Imaginea de electroni absorbită. O imagine absorbită curentă se poate observa pe monitor prin utilizarea unui amplificator de curent (AEI) care amplifică schimburile de curent absorbit datorită topografiei probei şi numerelor atomice ale elementelor din probă.

Imagine luminoasă. O asemenea imagine se poate observa pe un monitor utilizând detectorul de luminescenţă a catodului (CLD), care detectează luminescenţa catodului generat de proba iradiată cu rază de electroni. Imaginea este utilizată în studiul mineralelor şi semiconductoarelor.

Ecran de observaţie. Ecranul de observaţie al *SuperProbe* este un ecran lat (180mm x 135mm), asigurând uşurinţa observaţiei. Numeroase moduri de afişaj – normal, monitor sub formă de undă, modulare Y, amplificare directă – se pot selecta de la butoanele corespunzătoare.

Afişaj de date multiple. Utilizarea dispozitivului de afişare a datelor multiple (MDD) permite două sau patru tipuri de informaţii despre imagini generate de pe aceeaşi porţiune a probei şi care să fie afişate simultan, pe acelaşi monitor. Informaţia dorită poate fi selectată folosind un selector de imagine (IMS). Mai mult, acele tipuri diferite de imagini pot fi înregistrate pe o singură fotografie.

Modulare Y. Aplicarea unui semnal de imagine la axa Y a monitorului permite observarea stereoscopică a probei. Se utilizează pentru observarea topografiei de fineţe de pe suprafaţa probei.

Scanarea suprafeţei selectate. Observarea imaginii se poate face prin scanarea câmpului vizual dorit pe monitor restrâns la 3mm x 3 mm. Rata scanării şi numărul liniilor de scanare sunt aceleaşi ca şi la scanarea obişnuită ceea ce asigură o calitate mai bună a imaginii şi uşurează centrarea şi corecţia de astigmatism a imaginilor mult amplificate.

Monitor în formă de undă. Acest monitor permite afişarea a unui semnal de imagine pe ecran la atingerea unui buton. Afişând şi o scară de linii luminoase cu diviziune de 1 V, permite determinarea precisă a condiţiilor de observaţie şi fotografiere cum ar fi luminozitatea imaginii, contrastul şi centrarea.

Markerul luminos. Un astfel de marker există sub formă de cruce, (Fig. 4.32), punct sau linie orizontală şi poate fi afişat pe monitor. Poziţia de afişare poate fi schimbată pentru a permite punctului analizat sau a liniei de analiză să poată fi precizat faşă de poziţia punctului de intersecţie a unei cruci sau a unui punct, sau respectiv de poziţia unei linii orizontale.

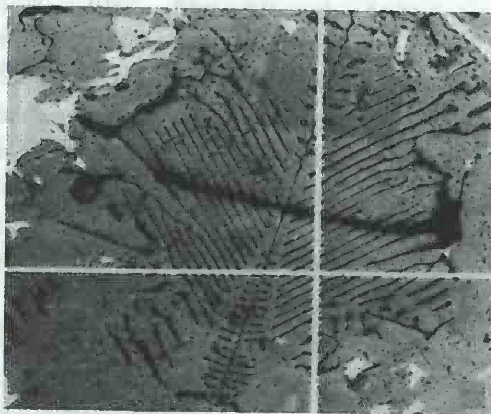


Fig. 4.32. Modul de prezentare al unui marker sub formă de cruce luminoasă.

Buton de control al diametrului sondei. Acest buton permite selectarea diametrului sondei incidente cu o singură răsucire. Este foarte convenabil când se doreşte aflarea concentraţiei medii a unei anumite suprafeţe sau pentru a face o analiză de mare sensibilitate a unui probe vulnerabile la iradierea cu rază/flux de electroni.

Detector de curent al sondei. O colivie Faraday acţionată pneumatic (PCD) se află chiar sub vizorul lentilei obiectiv, pentru măsurarea rapidă a curentului sondei. Detectorul, care serveşte şi ca întrerupător de flux, micşorează iradierea fluxului care nu este necesar probei şi permite analiza cantitativă rapidă şi precisă.

Modelul de canalizare al electronilor. O sondare suplimentară se poate realiza prin comanda independentă a curenţilor de sensibilizare a lentilei de condensare cu două etape. Scanarea de-a lungul unei singure probe de cristal determină ca unghiul format de planul cristalului şi sondă să se schimbe liniar, permiţând obţinerea unui model de canalizare a electronilor. Acest model permite studiul sistemului cristalului şi orientarea probelor de cristal, (Fig 4.33).

Profilul de linie. Variaţia cantitativă a informaţiei generate în timpul scanării liniare pe probă poate fi afişată pe un ecran. Poziţia scanării liniare poate fi setată cu acurateţe cu un marker de luminozitate.

Înregistrarea datelor. Tensiunea de accelerare, mărirea, numărul filmului, valoarea de micron şi markerul de micron sunt înregistrate automat pe fiecare fotografie făcută. Cele patru numere ale numărului filmului pot fi prezentate după dorinţă.

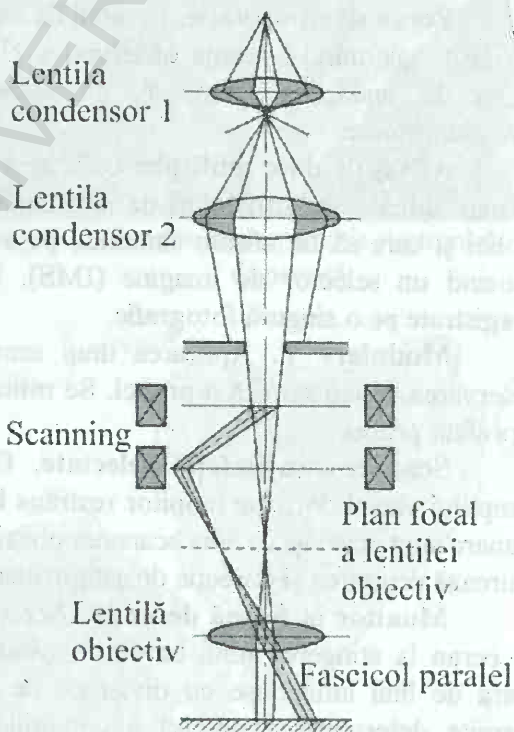


Fig. 4.33. Modul de canalizare a electronilor.

Sistemul de vid. Sistemul de vid al *SuperProbe* implică control automat în totalitate, (Fig. 4.34). Trei detectoare (etaloane Pirani) de la camera anodului, camera specimenului şi rezervorul detectează presiunea în vid şi deschid sau închid automat valvele respective. Întrucât camera anodului şi a probei pot fi pompate separat până la un vid înalt, schimbul filamentelor lansatoare de electroni se poate face prin camera probei ţinută sub un vid înalt. De asemenea, mecanismul de închidere a aerului pentru camera probei permite probelor să fie schimbate repede, fără a aerisi camera probei. Sistemul permite de asemenea operare manuală.

Sistemul de control computerizat. Sistemul de control computerizat al *SuperProbe* este constituit dintr-un calculator de serie. Viteza de calcul şi uşurinţa de operare au crescut mult în acest sistem. Calculatorul este utilizat pentru controlul setării unui cristal de analiză, schimbului de cristale de analiză, măsurării intensităţii razelor X, acţionării detectorului de curent, citirii de curent al sondei şi al curentului absorbit, setării diametrului sondei (opţiune), analizatorului înălţimii pulsului (opţiune), poziţiei probei (pe axele X, Y, Z), schimbului de

etaloane (pe PSS).

Interfaţa. Interfaţa nu numai primeşte şi transmite semnale, dar permite şi operarea manuală a spectrometrului şi controlul stadiului analizei.

Programele. Sistemul de control al calculatorului utilizează un limbaj de calculator numit JASCAL care este cel mai avansat limbaj conversaţional din sistemul de control EPMA.

Aplicaţii.

Analiză calitativă on-line de mare viteză. Acest program permite măsurarea calitativă a 72 de elemente cam în 5 minute (320 sec), în timpul scanării simultane efectuate de 3 spectrometre. Redă rezultatele sub forma unui grafic şi redă selectiv numele elementelor care sunt prezente şi acele elemente care sunt probabil prezente.

Analiza cantitativă on-line. Acest program efectuează automat toate operaţiile de la măsurare până la calculul corecţiei cantitative ale probelor standard şi ale probelor de analizat, fiecare având mai multe puncte de analiză.

Harta conturului. Această metodă este una dintre metodele analitice care au devenit posibile numai după introducerea tehnicii de control cu calculatorul. În cadrul acestei metode, analiza ariei/suprafeţei are loc în timp ce proba este scanată pas cu pas, cu poziţia sondei incidente fixate.

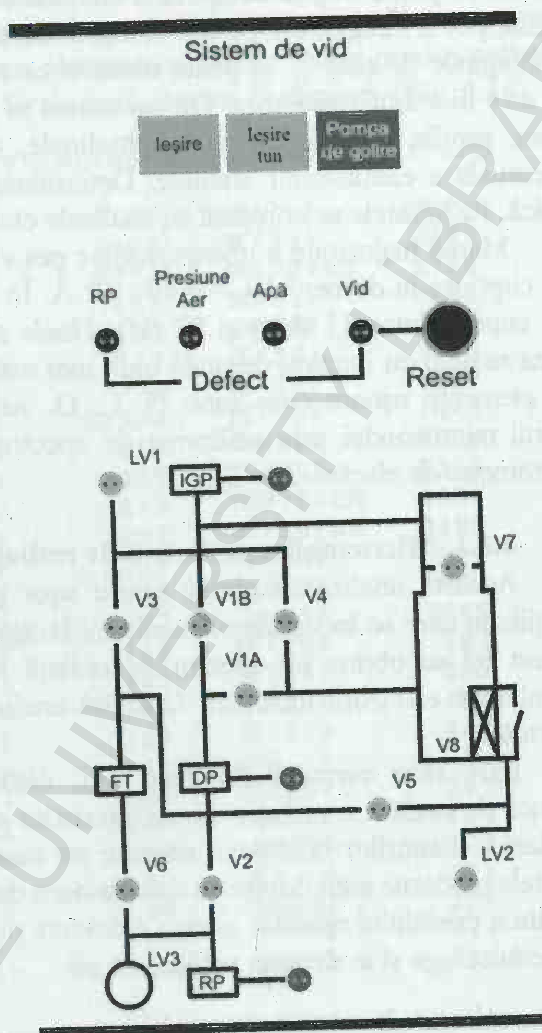


Fig. 4.34. Sistemul de control automat al vidului.

Concentraţia de până la 5 elemente poate fi măsurată în fiecare punct de scanare. În comparaţie cu analizele de suprafaţă convenţionale care utilizează metoda imaginilor cu raze X, metoda hărţii conturului oferă următoarele caracteristici:

- permite analiza precisă a unei suprafeţe/zone întinse;
- oferă mai multă acurateţe cantitativă decât metoda cu imagini cu raze X, asigurând analiză de precizie a suprafeţelor chiar şi pentru diferenţe mici de concentraţie;
- permite schimbarea liberă a formatului final/de ieşire de către calculator.

4.6. Analizele cantitative şi calitative efectuate la microsondă

In prima fază materialul de analizat este examinat la microscop în lumină reflectată pentru alegerea zonei care urmează să fie examinată la microsonda electronică. De regulă sunt selectate suprafeţele fără asperităţi sau incluziunile dintr-un material omogen. Pentru zona

selectată se poate obţine compoziţia chimică şi imaginile de distribuţie de raze X. Rezultatele obţinute pot fi înregistrate pe cale fotografică, salvate în computer şi înregistrate la imprimantă. Din imaginile de raze X se poate observa care sunt elementele majore din granulul studiat şi care este distribuţia acestora. De asemenea se pot obţine pentru fiecare element din zona de interes, profile transversale şi longitudinale, cu ajutorul cărora se poate urmări repartiţia procentuală a elementelor studiate. Determinările cantitative sunt date sub formă de analiză chimică. Rezultatele se compară cu analizele etalon sau se utilizează la calculul formulei.

Marea majoritate a microsondelor pot efectua analize ale radiaţiilor care au lungimi de undă cuprinse în domeniul $\lambda = 0{,}49 - 12$ Å. În acest domeniu sunt incluse elementele chimice cu Z cuprins între 11 (Na) şi 92 (U). Unele microsonde mai moderne au posibilitatea de a analiza radiaţii cu lungimi de undă mult mai mari de până la $\lambda = 67$ Å ceea ce permite analiza unor elemente uşoare cum sunt: N, C, O. Analiza calitativă şi cantitativă se realizează cu ajutorul microsondei prin utilizarea de spectrometre de raze X cu WDS sau EDS şi prin spectrometre de electroni cu EELS.

4.6.1. Microanaliza calitativă de radiaţii X cu WDS la microsonda electronică

Această analiză se obţine foarte uşor prin baleiajul probei cu un cristal analizor în condiţiile în care se îndeplineşte relaţia lui Bragg pentru toate elementele detectabile cu $Z \geq 5$. În acest fel se obţine un spectru de radiaţii caracteristice emise de proba bombardată cu fasciculul de electroni incidenţi. Cristalul analizor se alege în funcţie de lungimea de undă explorată.

Între raza cercului Rowland (R), distanţa dintre probă şi cristalul analizor (l) şi lungimea de undă λ a radiaţiei X caracteristice există relaţia $l = R/d \cdot n\,\lambda$, unde d este distanţa reticulară a planurilor cristalului analizor pe care se realizează difracţia razelor X (Fig. 4.35). Aparatele moderne sunt dotate cu calculatoare care permit poziţionarea exactă şi automată prin program a cristalului analizor pentru a detecta pic-ul fiecărei radiaţii caracteristice şi fondul de radiaţie în stânga şi în dreapta poziţiei de pic.

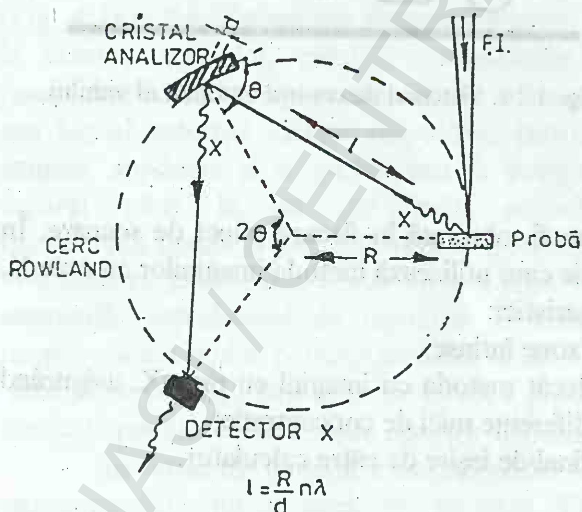


Fig. 4.35. Relaţia dintre unghiul θ, raza cercului Rowlnd al spectrometrului R, lungimea de undă detectată λ, şi distanţa de la proba de analizat la cristalul analizor.

Pentru fixarea cristalului analizor la poziţia maximă a semnalului obţinută într-un domeniu îngust de lungimi de undă trebuie respectată relaţia: $l_1 = (R/d)n\lambda_1$ pentru acel punct.

Pentru obţinerea de rezultate corecte este necesară optimizarea tensiunii de accelerare pentru fasciculul de electroni incidenţi. Această tensiune este de 25 KV pentru minerale şi materiale metalice şi de 15 KV pentru oxizi şi minerale şi materiale nemetalice. De asemenea trebuie să se realizeze o optimizare şi a tensiunii de polarizare a detectorului de radiaţii X. Pentru a se elimina suprapunerile provenite de la alte elemente se utilizează mai multe cristale analizor.

În cazul în care nu se pot efectua reglaje automate, trebuie reglată poziţia

pentru fiecare element. Dacă reglajele nu se efectuează automat atunci rezultatele analizei calitative trebuie confruntate cu tabele de lungimi de undă a radiațiilor X caracteristice elementelor chimice în vederea selectării corecte a elementului chimic care a produs radiația X şi care corespunde exact, pic-ului prezentat sub forma unui spectru de numere, (Fig. 4.36).

ELEMENT	RAP0CPS	ELEMENT	PETOCPS	ELEMENT	LIF/CPS
**( )	2277	LA(57)	2680	J*(I	3391
YH39I	1850	TI(22)	2210	BI(83)	2623
SRH38I	1600	BA(56)	2754	PB(82)AS	2788
*U( )	1190	CS(55I	1683	TLH81)	2042
SI(14)	1039	IH53)	805	HG(80)	1833
RBH37)	869	TEH52I	873	GE(32)	1728
**H)	536	CAH20)	776	AU(79)	1589
ALH13)	364	SB(51)	20504	PT(78I	1446
BR(35)	356	SN(50)	618	GAH31)	1330
J*(I	232	K(19)	435	OS(76I	2363
SE(34)	220	INH49)	413	REH75)ZN	1664
AS(33I	185	UH92)	297	ZN(30)RE	3103
MG(12I	130	CD(48)	288	W(74I	997
**(I	84	TH(90)	276	TAH73I	901
:A(11I	62	AG(47)	627	CUH29)	8445
**H)	84	PD(46)	160	HF(72)	727
**H I	69	RHH45)	123	NI(28)	565
**( )	61	CL(17)	109	J*H)	459
**H)	56	BI(83I	109	CO(27)	417
**(I	64	PB(82)	513	**H)	342
**( )	60	SH16)	13506	FE(26)	367
**H)	67	MOH42I	143	J*H)	194
**(I	60	HG(80)	74	MNH25)	197
**H)	66	NBH41)	63	J*( )	191
J*H)	64	AU(79)	60	CRH24)	138
**H)	63	ZRH40)	44	J*( )	111
**H)	72	PH15)	83	VH23)	95JG

Fig. 4.36. Rezultatul unei analize calitative pe un granul de tetraedrit de la Vorța, M-ții Apuseni.

Elementele prezente în probă se pot identifica uşor deoarece au un număr în spectru mai mare decât cel anterior. După identificarea elementelor chimice prezente în probă se pot doza cantitativ sau se pot obține imagini de raze X cu distribuția elementelor chimice în proba analizată.

4.6.2. Microanaliza semicantitativă

Această analiză implică stabilirea intensităților relative a radiațiilor X caracteristice pentru elementele prezente în proba de analizat prin raportarea intensităților absolute la intensitățile corespunzătoare emise de probe etalon pure (monocristale) pentru fiecare element analizat. Etaloanele pentru analiză trebuie să nu prezinte variații ale concentrației elementelor componente. In general această condiție nu este îndeplinită decât de monocristale.

Intensitatea relativă a radiației reprezintă concentrația elementelor chimice din proba de analizat şi poate fi utilizată pentru o apreciere analitică semicantitativă, (Fig. 4.37).

Datele obținute prin aceste determinări pot fi transformate în date cantitative prin programe speciale de corecție.

```
RNC:Y   8990  HPNCUR)
UNK POSITION ?:Y

 ELE    IPHSTD)     IPHUNKI    STD.C       K-VAL
   1      27077    32.80550    1.000    0N121159
   2      19934    6263.460    1.000    31.42060
   3      17693    1684.480    1.000    9.520880
                                      .NN.....N...
                              TOTAL   41.06260  %


UNK ANALYSIS 15
..N.NN.NNN...N..N

RNC:Y   9020  (PNCUR)
UNK POSITION ?:Y

 ELE    IP(STDI     IPHUNK)    STDNC       K-VAL
   1      27077    36.56760    1.000    0.135053
   2      19934    6873.080    1.000    34.47870
   3      17693    1218N490    1.000    6.887090
                                      ...N........
                              TOTAL   41N50080  E
```

Fig. 4.37. Rezultatul analizei semicantitative pe granulul de tetraedrit de la Vorța, M-ții Apuseni.

4.6.3. Microanaliza cantitativă de radiații X. Corecția ZAF

Electronii din fasciculul incident suferă o împrăştiere neelastică dependentă de numărul atomic Z. Un element aflat în aceeaşi concentrație în matrice cu elemente cu Z - uturi diferite, va avea intensități diferite ale radiației X caracteristice.

Radiația caracteristică a unui element din proba analizată are un anumit parcurs prin probă înainte de a ajunge la detector. Pe acest parcurs poate fi parțial absorbită de elementele din matrice, sau poate fi întărită prin efecte de fluorescență datorită altor elemente. Din acest motiv procedeul ZAF reprezintă corecția pentru numărul atomic (Z), absorbție (A) şi fluorescență (F).

Intensitătii radiației X măsurate într-un anumit punct pentru un anumit element trebuie să i se aplice o serie de corecții în vederea obținerii concentrației reale a elementului analizat.

În prima fază se realizează o corecție de instrument şi de normalizare prin raportarea intensităților corespunzătoare pentru probele etalon. In acest fel se obține intensitatea relativă K_A.

În continuare se utilizează un program de corecție ZAF după cum urmează:

- corecția de număr atomic - factorul G_z:
- corecția de absorbție - factorul de corecție pentru absorbție G_{ab}:
- corecția de fluorescență G_F.

În acest program de corecție intensitatea relativă a unui element, măsurată inițial, este normalizată la 1 şi apoi se utilizează valorile factorilor G_z, G_{ab}, G_F pentru obținerea concentrației. Precizia de analiză folosind acest program cu WDS este de 0,01% pentru elementele cu masă medie şi de 0,001% pentru elementele grele. În figura 4.38 este prezentat rezultatul analizei corectate cu programul ZAF.

ZAF Correction 15.00 KV

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Cu-K	0.362	1.025	1.015	0.992	1.032	31.66	37.33
Pb-M	0.000	1.290	1.139	0.998	1.466	0.00	0.00
Fe-K	0.000	0.992	1.045	0.963	0.998	0.00	0.00
Zn-K	0.040	1.024	1.009	0.987	1.021	3.35	4.07
Ag-L	0.010	1.107	1.241	0.996	1.309	0.71	1.43
Sb-L	0.085	1.166	1.109	0.998	1.291	4.85	10.96
As-L	0.076	1.063	2.243	0.998	2.982	12.98	18.04
Bi-M	0.000	1.288	1.104	0.998	1.419	0.00	0.00
S-K	0.195	0.898	1.560	0.998	1.899	45.82	27.26
Se-L	0.003	1.089	2.502	0.998	2.721	0.63	0.92
Te-L	0.000	1.203	1.089	0.998	1.307	0.00	0.00
						Total =	100.00

Fig. 4.38. Rezultatul unei analize chimice corectată prin programul ZAF.

4.6.4. Microanaliza cu EELS

Această analiză utilizează energiile electronilor emergenţi. Spectrometria EELS reprezintă o metodă complementară de microanaliză la EDS. Aceasta este mult mai accesibilă pentru analiza elementelor uşoare. Spectrometria se realizează în acest caz cu o prismă magnetică.

Spectrometria EELS furnizează informaţii prin pierderile de energie ale electronilor care traversează proba ca urmare a interacţiunilor neelastice. Eficacitatea de excitare a atomilor în domeniul X scade cu descreşterea lui Z. Întrucât electronii din fasciculul incident care produc ionizări ale atomilor probei sunt împrăştiaţi (neelastic) de către aceştia la unghiuri mici, aproape toţi pot fi înregistraţi, rezultând o eficacitate mult mai mare a metodei EELS. Această metodă este foarte simplă pentru identificarea atomilor dintr-o probă folie preparată din materialul analizat.

Prin această metodă se obţine un spectru de energii pierdute dată de prezenţa unor creste de energii pierdute, ale căror valori sunt în concordanţă cu energiile de ionizare ale atomilor. Crestele de absorbţie corespunzătoare păturilor interne sunt indexate utilizând notaţia spectroscopică standard.

Există mai multe metode de analiză care utilizează spectrul EELS. Cea mai curentă metodă este cea de identificare a elementelor în probă.

4.6.5. Analiza calitativă şi cantitativă cu spectrometre de tip EDS

Spectrometrele de tip EDS utilizează dispersia după energie a radiaţiilor X. Acestea utilizează detectori cu semiconductori care sunt foarte convenabili pentru analiză. Acest sistem de analiză implică mai puţin efort şi timp decât spectrometrele cu dispersie după lungimea de undă cu cristale analizoare (WDS). Pot exista în sistemul EDS o serie de capcane analitice care ţin de electronica de prelucrare a impulsurilor şi de tratamentul spectrului.

Factori ce depind de detector

Detectorul cu semiconductori oferă un unghi foarte larg de colectare a radiaţiilor X, care permit utilizarea unor curenţi mici de sondă. De asemenea se colectează şi radiaţii parazite pentru care semnalul trebuie colimat pentru îndepărtarea acestora. Pentru eliminarea radiaţiilor nedorite probele trebuie acoperite cu o peliculă fină de carbon coloidal.

Contaminarea se poate realiza de către electroni retroîmprăştiaţi care pot atinge

suprafaţa camerei probei şi care pot excita în domeniul X atomi din alte regiuni ale probei. Ei pot ajunge la detector unde pot fi înregistraţi şi contribuie la mărirea fondului de radiaţii. De asemenea electronii retroîmprăştiaţi pot produce un efect nedorit. De obicei există 1000 electroni retroîmprăştiaţi pentru fiecare cuantă de raze X incidentă pe detector. Cantitatea de electroni retroîmprăştiaţi poate fi redusă dacă ferestrele de Be au 75µm. Acestea vor atenua în mod normal electronii de 15KeV.

Pentru a se realiza o bună colectare a semnalului poziţia detectorului poate fi modificată. Aceasta poate produce unele variaţii în sistem cum ar fi modificarea lungimii căii de absorbţie a razelor X parazite. Detectorul trebuie plasat destul de departe de probă pentru a avea un unghi de vizare acceptabil, (Fig. 4.39).

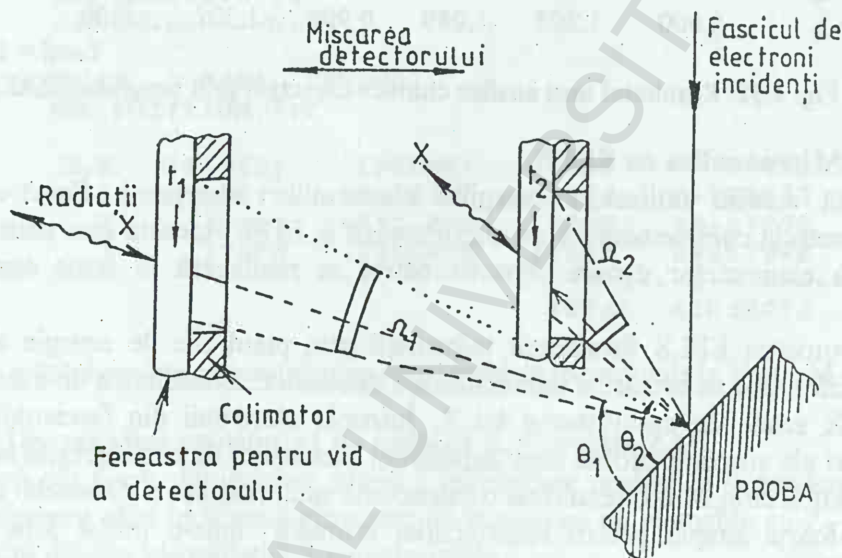


Fig. 4.39. Sistem analitic cu detector mobil. Unghiul de vizare pentru radiaţiile X variază de la θ_1 la θ_2. Eficienţa detectorului se schimbă datorită schimbării lungimii drumului parcurs de radiaţiile X până la fereastra detectorului (t_1 şi t_2) şi datorită schimbării gradului de colimare care afectează unghiurile solide de captare Ω_1 şi Ω_2 (din Pumnea et al. 1988).

Unghiul de vizare al probei şi al etalonului trebuie să fie acelaşi pentru a se evita corecţiile generale ale condiţiilor de geometrie. Pentru a avea aceeaşi geometrie proba trebuie adusă în focar. În acest fel razele X vor fi emise din acelaşi punct în spaţiu în raport cu localizarea probei.

Procesorul de impulsuri

Procesorul de impulsuri măsoară impulsurile după ce semnalul a fost transformat pe cale electronică într-o formă convenabilă de măsurare. Produsul dintre timpul pic-ului şi viteza de măsurare maximă este un factor de calitate convenabil pentru a compara diversele tipuri de procesoare de impulsuri.

Pentru o analiză chimică cantitativă de impulsuri, un total de 300 kiloimpulsuri (kep) în spectru este suficient şi aceasta poate fi obţinut cu o viteză de numărare de 3 Kps şi un timp de acumulare de 100 s. Dacă sistemul de control al acumulării nu este optimizat pentru energii mici ale cuantelor X (în jur de 1 KeV) atunci limita vitezei de numărare va fi în jur de 1 Kps. Limita maximă de numărare depinde de timpul finit luat pentru măsurarea fiecărui impuls.

Prelucrarea spectrului

Cea mai simplă prelucrare a spectrului, (Fig. 4.40) se poate realiza când pic-urile nu se suprapun. Scăderea fondului se poate realiza cu succes dacă se pot găsi puncte convenabile fără pic-uri. În acestea pot fi incluse marginile de absorbţie şi abaterile de eficienţă ale detectorului. Această metodă logic nu este eficientă la energii mai mici de 2 KeV, deoarece eficienţa detectorului nu poate fi determinată cu precizie. Rezultate bune se pot obţine prin introducerea unor factori empirici.

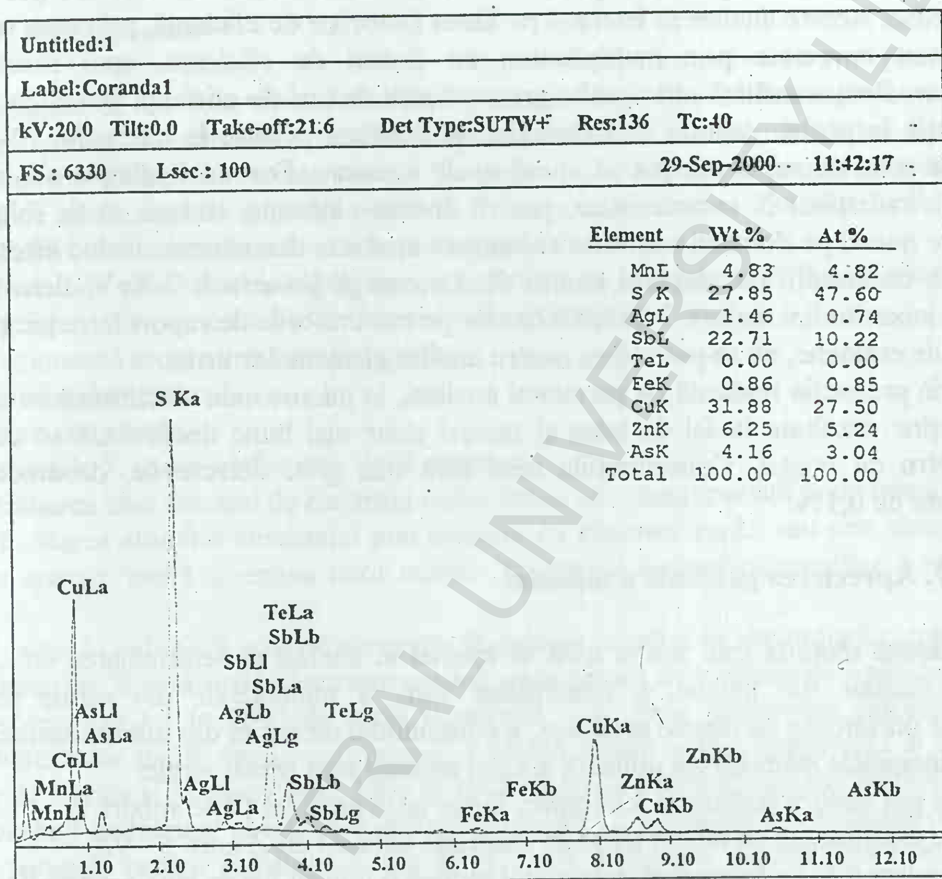


Fig. 4.40. Spectrul unei analize prin EDS şi rezultatul analizei cantitative.

O etapă importantă în prelucrarea spectrului o reprezintă înlăturarea anomaliilor. Pic-urile care apar sub formă de sumă ar trebui înlăturate, dar în activitatea practică se evită acest lucru. Coada pic-urilor poate fi inclusă ca parte a modelului pentru forma pic-ului. De obicei pentru fiecare pic mare din spectru apare şi un pic mic cu o energie de 1,74 KeV mai mică decât energia pic-ului mare.

Dacă detectorul nu este îndreptat direct spre probă radiaţiile X vor intra sub un unghi diferit de zero faţă de normala la detector şi fracţia de scăpări va fi mai mare.

Analiza spectrelor obţinute cu EDS

După înregistrarea spectrului urmează identificarea poziţiilor elementelor prezente în probă. Pentru un element pot să apară mai multe pic-uri în spectru. Interpretarea spectrului poate fi dificilă dacă avem mai multe pic-uri în spectru generate de un element cu Z mare. Este

destul de uşor să se facă diferenţa între un pic K_{α} şi un pic K_{β}. În plus pot să apară pic-uri de scăpări.

Pot să apară adesea pic-uri de siliciu datorate măririi fondului din cauza stratului pasiv de siliciu al detectorului. Acest pic al siliciului se poate datora şi apariţiei unei fluorescenţe interne. Când sunt analizate materiale bogate în siliciu electronii retrodifuzaţi sau rătăciţi, ce cad în afara fasciculului pot excita siliciul din afara zonei de analiză, iar radiaţiile X rezultate pot fi detectate dacă nu există colimare foarte bună.

Pe baza acestor spectre se pot realiza analize fără etaloane, dar care pot conduce la erori serioase. Aceste analize se bazează pe ideea factorilor de eficienţă, prin care un set de arii de pic sunt corectate prin multiplicarea cu factori de eficienţă, apoi rezultatele sunt normalizate. Pentru analiza unor probe groase aceşti factori de eficienţă pot să includă efecte de absorbţie în probă. Analiza fără etaloane dă rezultate precise în intervalul 10-30%. Dacă proba este total necunoscută pot să apară unele omisiuni. Formulele simple ale intensităţilor relative ale radiaţiilor X caracteristice, pentru diverse elemente, trebuie să fie folosite pentru interpolare numai pe domenii restrânse de numere atomice, deoarece nu includ efectele cauzate de variaţia intensităţii cu numărul atomic Z. La energii joase sub 2 KeV, detectorul poate introduce incertitudini majore. Metodele bazate pe măsurătorile de raport între pic şi fond, fără utilizarea de etaloane, nu se pot utiliza pentru analiza elementelor urmă.

Prin precauţia realizată pe parcursul analizei, la microsonda electronică cu sistem EDS se pot obţine rezultate la fel de bune şi uneori chiar mai bune decât dacă se utilizează un spectrometru cu cristal. Concentraţiile mici sunt mai greu detectabile, deoarece limita de detecţie este de 0,1%.

4.7. Aprecierea generală a metodei

Această metodă este foarte utilă în special în studiul şi determinarea cu exactitate a microincluziunilor din metale, a mineralelor rare, a mineralelor din seriile izomorfe, a mineralelor purtătoare de metale preţioase, a conţinutului de argint din diferite sulfosăruri.

Principalele avantaje ale utilizării acestei metode sunt următoarele:

- se pot analiza incluziuni micronice, limite între granule, filme subţiri;
- se examinează un număr mare de elemente chimice cu Z între 5 - 92;
- analiza este nedistructivă, materialul putând fi utilizat ori de câte ori este nevoie.
- cantitatea de probă necesară efectuării analizei este foarte mică 1 mm^3. Dezavantajele pe care le are aceasta sunt următoarele:
- aparatura utilizată este complexă, are un preţ ridicat şi necesită o întreţinere specială;
- analizele se pot efectua numai pe materiale solide;
- analiza se realizează punctual şi nu poate determina un conţinut mediu al întregii probe;
- unele probe trebuie preparate special prin metalizare într-o instalaţie specială;
- necesită măsuri speciale de protecţia muncii pentru personalul care efectuează analiza.

Capitolul 5. METODE DE ANALIZĂ CU AJUTORUL RAZELOR X

5.1. Date generale

Radiațiile X au fost descoperite în 1895 de către W. C. Roentgen, care efectua experimente privind descărcările electrice în gaze rarefiate. Datorită naturii lor necunoscute au fost denumite radiații X. Aceste radiații fac parte din spectrul undelor electromagnetice și au lungimi de undă cuprinse între 0,1 – 100 Å. Pe baza experiențelor efectuate de Roentgen s-au putut stabili caracteristicile cele mai importante ale acestor radiații:

- invizibile pentru ochiul liber, au proprietatea de a produce o fluorescență în unele substanțe cristaline naturale cum este blenda (sulfura de zinc);
- acționează asupra emulsiei fotografice;
- produc ionizarea;
- sunt penetrante.

Radiațiile X se pot obține prin două procese:

- frânarea unui fascicul de electroni rapizi într-o substanță (radiații X de frânare);
- excitarea atomilor substanței prin ciocnire cu electroni rapizi sau prin absorbția unor cuante de energie înaltă și emisia unor cuante X datorită rearanjării specifice a electronilor atomici.

Cuante de radiații X apar de asemenea în radiația solară și în alte radiații extraterestre.

Radiațiile X sunt unde electromagnetice transversale de lungime de undă foarte mică. După descoperirea lor în 1895 de către Roentgen, s-au făcut numeroase cercetări care au dovedit natura lor duală undă – corpuscul. Această natură a fost confirmată și de studiile efectuate de Barkla și Moseley între 1905 și 1913, (Matei, 1990). Deoarece lungimile de undă sunt de ordinul de mărime al rețelelor cristaline, rezultă că, cristalele funcționează ca rețele de difracție naturală pentru radiațiile X. În 1912 Laue Max von a emis ideea întrebuințării cristalelor pentru probarea naturii electromagnetice a razelor X în locul rețelelor de difracție obișnuită care nu difractau razele X datorită lungimii mici de undă.

Fenomenele de împrăștiere și ionizare dovedesc natura corpusculară, în timp ce difracția confirmă caracterul ondulatoriu, (Pumnea et al. 1988). Caracterul ondulatoriu al radiației este determinat de pulsațiile componentei electrice (E) și magnetice (H) ale undei care se găsesc în interdependență conform ecuațiilor lui Maxwell. Pulsațiile câmpului electric al undei electromagnetice se exprimă prin relația:

$$\varepsilon = E \cdot \cos\left[2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{R}{\lambda}\right) + \varphi\right] \qquad (5.1)$$

ε – elongația câmpului electric al undei la momentul t și la distanța R față de centrul de oscilație;

E – amplitudinea câmpului electric;

T – perioada de oscilație;

φ – faza inițială.

Radiația X se produce la frânarea particulelor încărcate sau la restabilirea condițiilor de echilibru în învelișurile electronice ale atomilor, după producerea ionizărilor interne. La frânarea unui fascicul de electroni pe electronii liberi din metale și minerale se obține o radiație X cu o distribuție continuă a intensității față de lungimea de undă numită și radiație albă. Dacă se produc ionizări interne ale atomilor țintei, apare și o distribuție discretă formată din radiația X caracteristică a acestora.

Radiația X caracteristică se explică utilizând modelul lui Bohr al atomului. Dacă golul creat de scoaterea unui electron, prin ionizare, internă, de pe unul din straturile K, L este completat cu un electron dintr-un strat exterior (L, M) atunci se emite o cuantă de energie X a cărei valoare este egală cu diferența energiilor de legătură corespunzătoare straturilor între care are loc tranziția, (Fig. 5.1).

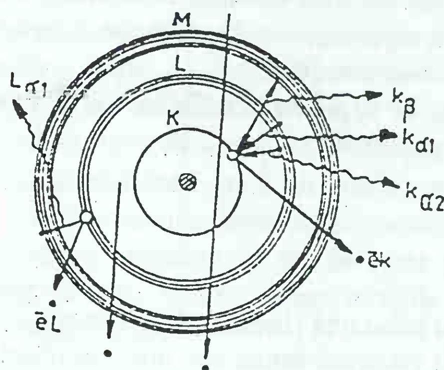


Fig. 5.1. Schema emisiei radiației X caracteristice de către un atom, (din Pumnea et al. 1988).

Pentru explicarea structurii fine a spectrelor de raze X caracteristice ale atomilor trebuie utilizat modelul cuantic. Energia unui electron în învelișul electronic al unui atom este definită de patru numere cuantice *n, l, m, s,* unde:

- *n* este număr cuantic principal care ia valori întregi 1, 2, 3, 4,..., n;
- *l* este număr cuantic orbital (unghiular) care definește forma orbitalului (forma distribuției în timp și spațiu a sarcinii electronului în jurul nucleului), luând valori întregi: 0, 1, 2, 3,...., n-1;
- *m* este număr cuantic magnetic ce definește starea orbitalului într-un câmp magnetic extern și ia valori de 0, ±1, ±2,.......,
- *s* este un număr cuantic de spin cu două valori ±1/2.

În învelișul electronic al unui atom nu pot exista doi electroni cu toate cele patru numere cuantice identice. În lipsa unui câmp magnetic exterior se poate considera că energia unui electron din învelișul electronic depinde de n și J = l + s. La o tranziție electronică de pe un nivel electronic pe altul trebuie îndeplinite unele reguli de selecție, conform mecanicii cuantice și anume: l = ±1; J = 0, ±1. În figura 5.2 sunt prezentate liniile caracteristice de raze X pentru U^{235} ce pot să apară la o tranziție când se îndeplinesc regulile de selecție.

Există linii de raze X care pot să apară fără să se supună acestor reguli de selecție. Asemenea linii sunt foarte slabe și fără interes practic. Din starea excitată revenirea se poate face nu numai prin emisie electromagnetică cu energie caracteristică, ci și prin reorganizarea electronilor pe straturi, cu emisia unui electron cu energia caracteristică (electron Auger). Acest fenomen este cunoscut și sub denumirea de autoionizare. O expresie generală care dă dependența lungimii de undă λ a unei radiații X caracteristice, de numărul de ordine Z este legea lui Moseley:

$$1/\lambda = C(Z-\sigma)^2 \qquad (5.2)$$

unde C este o constantă ce variază cu seria spectrală, iar σ este o constantă de ecranare ce caracterizează influența celorlalți electroni din învelișul electronic al atomului.

Prin studiile lui Bragg și Wulf în 1912 - 1913 s-au pus bazele teoriei geometrice a difracției în rețele spațiale care constituie suportul metodelor structurale de analiză a mineralelor.

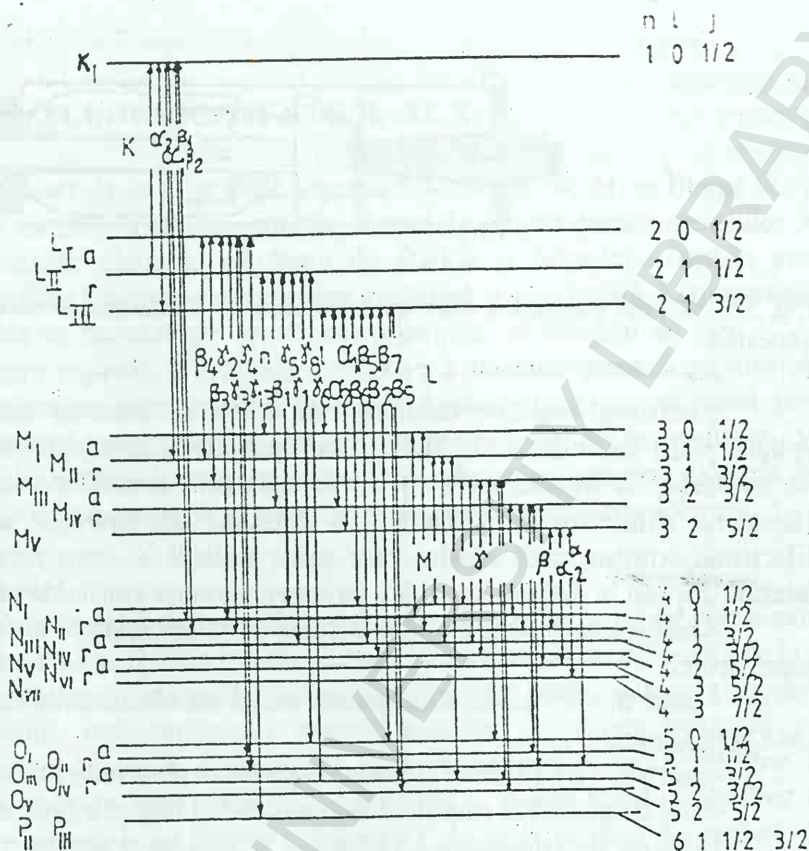


Fig. 5.2. Liniile de radiații X caracteristice, care pot să apară la o tranziție electronică în atomul de U^{235}.

Cea mai cunoscută metodă de studiu cu ajutorul razelor X este difracția razelor X prin cristale.

Posibilitatea obținerii spectrului de radiații X al unui element prin iradierea lui cu un fascicul de radiații X cu spectru continuu, se numește emisie Roentgen secundară și se folosește pentru determinări calitative și cantitative prin metoda numită spectrometrie de fluorescență cu radiații X. Prin această metodă elementele pot fi trecute în stare de excitare pentru a determina emisia de radiații, care poate fi folosită în scopuri analitice. Fluorescența de raze X are la bază emisia atomică de radiații X. Sursa de excitare a emisiei secundare de radiații X o constituie un fascicul primar de radiații X. Excitarea radiației X caracteristice se mai poate realiza folosind un fascicul de electroni accelerați.

5.2. Obținerea radiațiilor X

Producerea razelor X se realizează în tuburi de raze X, (Fig. 5.3). În aplicațiile difracției de raze X interesează mai mult generarea de radiații monocromatice și se folosesc tuburi din Cu, Cr, Co, Fe, Mo, Ag. Randamentul unui tub de raze X este mic de circa 1%. Cea mai mare parte din energia electronilor accelerați este transformată în căldură la anod, și din acest motiv acesta va trebui răcit.

Radiațiile X iau naștere atunci când electronii cu viteză suficient de mare (electroni accelerați) se ciocnesc de un metal, transformându-și o parte din energia cinetică în energie de radiație. Aceste radiații se obțin cu ajutorul tuburilor de radiații X. Aceste tuburi sunt constituite dintr-un corp de sticlă vidat care conține doi electrozi. Între cei doi electrozi se aplică o diferență de potențial cuprinsă între 10 – 1000 KV.

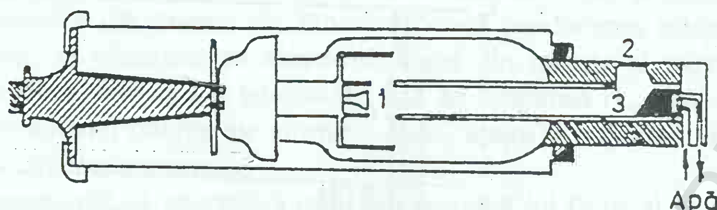


Fig. 5.3. Schema generală a unui tub de radiații X: 1- filament de wolfram; 2 – tub de focalizare; 3 – anticatod.

Electrodul negativ, catodul, este construit dintr-un filament de wolfram de formă spirală, plană sau cilindrică. Acesta este conectat la un circuit secundar de încălzire prin care se încălzeşte la incandescență şi emite electroni prin fenomenul de emisie termoelectrică. Electronii emişi vor fi accelerați de diferența de potențial aplicată între catod şi anod. Electronii bombardează anodul care emite radiații X, care părăsesc tubul printr-o fereastră laterală dispusă în dreptul anodului, fenomen denumit emisie de radiații X.

Anodul este constituit dintr-o piesă metalică masivă, în special din cupru care prezintă şapte orificii:

- unul dintre orificii este pentru fluxul de electroni în interiorul cavității unde se află tinta anticatodului;
- patru orificii (numite şi ferestre) permit ieşirea radiației X;
- alte două orificii sunt necesare pentru intrarea şi ieşirea apei de răcire.

Orificiile de emergență a radiațiilor X au câte o fereastră de beriliu de circa 1 – 2 mm grosime, care absoarbe radiațiile X foarte moi şi electronii produşi prin efecte secundare.

Anticatodul reprezintă ținta fasciculului de electroni şi are o poziție înclinată față de direcția acestuia cu un unghi de 80 - 90°. Anticatodul are o formă plată şi este constituit dintr-un metal de puritate foarte mare, Al, Cu, Cr, Ag, Mo şi permite obținerea de radiații X de lungimi de undă bine stabilite. Pentru evitarea topirii anticatodului acesta este răcit în permanență cu apă.

Alimentarea tuburilor se realizează de la un transformator care furnizează tensiunea necesară încălzirii filamentului cât şi înalta tensiune ce se aplică la catod. Ambele tensiuni pot fi reglate cu ajutorul unor rezistențe. Se foloseşte de regulă curent stabilizat. Un voltmetru va indica înalta tensiune, iar un miliampermetru indică curentul de încălzire al filamentului.

5.3. FLUORESCENȚA DE RAZE X

Fluorescența de raze X are la bază studiile efectuate de Bragg W. H. și Bragg W. I. asupra difracției razelor X în mediile cristaline, precum și studiile asupra emisiei radiațiilor X caracteristice de către elementele chimice, efectuate de Barkla și Moseley. Analiza prin fluorescența razelor X este utilizată pentru determinarea calitativă și cantitativă a compoziției chimice a unei probe. Metoda se bazează pe următorul principiu: un fascicul de raze X de mare intensitate este dirijat spre o probă și produce o excitare a atomilor acesteia pe nivelele interioare de energie. Revenirea atomilor excitați la starea fundamentală se realizează prin emisie de radiații X, de frecvență caracteristică elementelor prezente în proba analizată. Se obține un spectru secundar de radiații X caracteristice. Prin măsurarea lungimii de undă se determină elementul chimic iar prin măsurarea intensității se determină cantitatea acestuia.

5.3.1. Principiul metodei

Pentru evidențierea fluorescenței de raze X vom lua în discuție un atom de cupru care nu este influențat de legătura chimică. Dacă o cuantă de raze X de energie $h\upsilon$ provenită de la o sursă de radiații și care depășește o anumită valoare suficient de mare, pentru a învinge bariera columbiană a atomului, este proiectată asupra acestuia, determină ionizarea sa, eliberând un electron din stratul intern K al atomului. Întrucât atomul nu poate rămâne în această stare, un alt electron dintr-un strat superior, de exemplu L, ocupă locul rămas liber în stratul K. În acest transfer se pune în libertate o cuantă de energie $h\upsilon_1$ de radiații X caracteristice denumită k_α, după natura saltului efectuat de electron. Energia electronului în starea inițială într-un strat exterior (E_i) este mai mare decât în starea finală în stratul interior (E_f).

$$h\nu = E_i - E_f \qquad (5.3)$$

Energiile electronilor atomilor unui anumit element sunt fixe, atunci diferența E_i - E_f poate lua doar un număr limitat de valori care sunt caracteristice pentru fiecare element.

Frecvența υ_1 a radiațiilor caracteristice K obținute este dată de legea lui Moseley:

$$\nu_1 = \frac{C}{\lambda} = R(Z-1)^2\,(1/1^2 - 1/2^2) \qquad (5.4)$$

în care Z este numărul de ordine al elementelor.

Energia cea mai joasă o au electronii din stratul K. Prin eliminarea unui astfel de electron pe locul vacant vor trece cu cea mai mare probabilitate electronii din stratul L, apoi cei din straturile M, N și așa mai departe. Probabilitatea de ocupare a locului vacant dintr-un nivel sau altul din care a fost expulzat electronul respectiv, prin ciocnirea cu electroni incidenți este cu atât mai mare cu cât stratul de pe care vine electronul pentru a ocupa locul vacant este mai aproape. Un loc vacant din stratul K este ocupat cu cea mai mare probabilitate de un electron situat în stratul L, emițându-se linia Kα.

Tranziția electronilor exteriori pe straturile K, L sau M nu se produce întâmplător, ci după o serie de reguli de selecție care stabilesc că sunt permise tranziții numai atunci când numerele cuantice secundare ale orbitelor electronice se schimbă prin 1. Astfel dacă s = 1, p = 2 și d = 3 sunt permise tranziții din nivelul p al straturilor L sau M în nivelul s al stratului K sau de la nivelul d a lui M la nivelul p a lui L. Probabilitatea tranzițiilor de pe orbite cu energii mari către orbite cu energii din ce în ce mai mici se micșorează obținându-se radiații

caracteristice de intensități din ce în ce mai scăzute și cu lungimi de undă (λ) din ce în ce mai mici: K_α, K_β, K_χ; L_α, L_β, L_χ etc. Din cele expuse anterior se pot reține concluziile:

- ionizarea efectuându-se intern cu radiații de energii mari, electronii de valență nu sunt supuși excitării și astfel spectrul de fluorescență nu se complică, iar legătura chimică nu se distruge;
- regulile de selecție limitează mult posibilitățile tranzițiilor rezultând linii spectrale puține și ușor decelabile;
- tranzițiile cu probabilitate mică dau linii spectrale de intensitate atât de mică, încât nu sunt decelate cu detectorii obișnuiți de radiații, contribuind astfel la simplificarea spectrului de fluorescență.

Dacă materialul analizat este iradiat cu o radiație continuă, aceasta va fi transformată în radiație caracteristică de către atomii probei. Spectrul caracteristic al elementelor poate fi însă excitat doar de radiațiile X de mare intensitate. Radiația excitată poartă denumirea de radiație secundară sau de fluorescență. Radiația X care poate excita radiația de fluorescență trebuie să posede λ minim situată cu puțin spre frecvențe mai mari decât linia cea mai scurtă din spectrul caracteristic al elementului iradiat.

Radiațiile caracteristice obținute de la atomii probei de analizat se pot reflecta pe electronii straturilor de atomi ai unui monocristal. Acest monocristal este numit analizor și este așezat sub un unghi de incidență α cu aceste radiații. Reflexia radiațiilor caracteristice se produce la unghiuri de reflexie θ bine stabilite de relația lui Bragg depinzând de lungimea de undă λ_1 a fiecăreia:

$$n \lambda_1 = 2 d \sin \theta \qquad (5.5)$$ unde:

- λ_1 este lungimea de undă a radiațiilor caracteristice;
- n este ordinul de reflexie;
- d este distanța reticulară a cristalului analizor.

Analiza chimică prin fluorescență poate fi efectuată deoarece „d", fiind constant pentru fiecare cristal analizor, se determină experimental unghiurile de reflexie θ pentru radiațiile caracteristice diverse ale probei și se află λ_1 pentru elementele necunoscute oarecare al căror număr Z (nr. de ordine) se poate deduce din relațiile de mai sus. Identificarea elementelor chimice se poate face mai simplu deoarece există tabele de corelare a unghiurilor de reflexie θ cu lungimile de undă λ ale radiațiilor caracteristice aparținând diferitelor elemente chimice.

Dozarea cantitativă a elementelor în probă este posibilă deoarece un atom emite sub impulsul unei radiații X o singură cuantă cu o lungime de undă bine stabilită. Aceasta înseamnă că N atomi de același fel vor emite N cuante, ceea ce conduce la concluzia că intensitatea liniei spectrale depinde de concentrația atomilor în probă.

5.3.2. Descrierea sistemului instrumental de fluorescență de raze X

Schema de principiu a unui aparat pentru analiza prin fluorescență de raze X cuprinde patru componente principale conform schemei din figura 5.4.

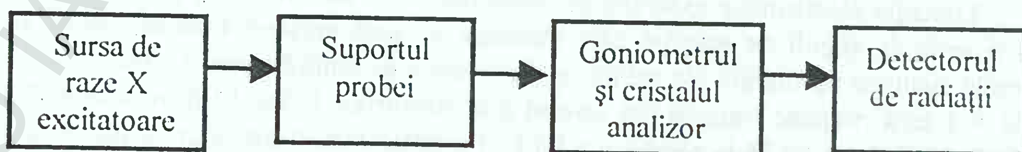


Fig. 5.4. Schema de principiu a unui aparat de fluorescență de raze X.

5.3.2.1. Sursa de raze X excitatoare

Din punct de vedere constructiv sursa de raze X excitatoare este aproape identică cu sursa de raze X de la difractometrele de raze X. Este formată dintr-un generator de curent continuu şi un tub Roentgen. Generatorul furnizează tensiune înaltă şi stabilizată, care poate fi aplicată între catodul şi anodul tubului de radiaţii X şi stabilizează curentul de electroni prin tub la valorile selectate ale tensiunii şi curentului tubului.

Piesa principală o reprezintă tubul de radiaţii X primare care se utilizează pentru excitarea radiaţiei X de fluorescenţă. Acesta este reprezentat prin diverse tipuri de tuburi Roentgen. Tuburile sunt formate dintr-un corp de sticlă cu doi electrozi interiori cu rol de catod şi respectiv anod.

Tubul Roentgen cu catod incandescent conţine un filament de wolfram cu rol de catod. Catodul emite electroni atunci când este încălzit la incandescenţă, (Fig. 5.5). Electronii sunt proiectaţi cu viteză asupra anticatodei, mişcarea fiind accelerată şi de diferenţa de potenţial. Aerul din tub a fost eliminat existând un vid înaintat de 10^{-6} mm coloană de mercur. Radiaţiile Roentgen iau naştere prin ciocnirea electronilor acceleraţi. Aproximativ 99% din energia electronilor se transformă în energie calorică şi numai 1% în radiaţii de tip Roentgen. Din acest motiv anticatodul trebuie răcit cu apă rece. Radiaţia iese în exteriorul tubului printr-o serie de ferestre, care absorb cât mai puţin din radiaţia incidentă. Absorbţia creşte o dată cu creşterea lungimii de undă a radiaţiilor astfel încât radiaţiile cu λ > 4-5 Å nu mai părăsesc tubul.

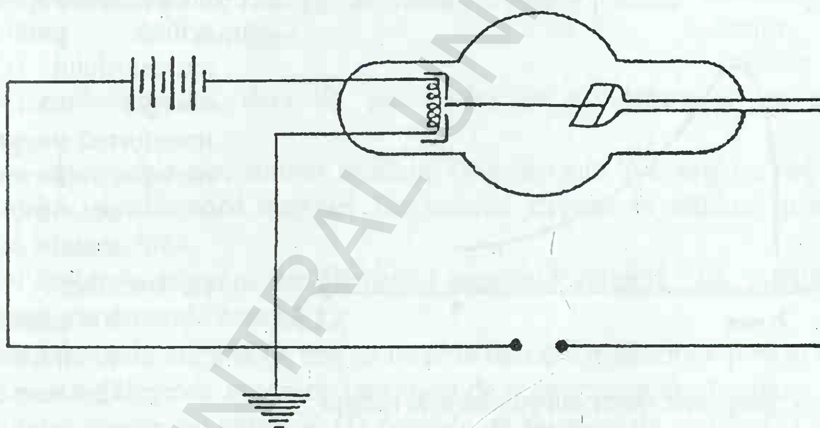


Fig. 5.5 Tub Roentgen cu catod incandescent, (din Dumitrescu şi Prodănescu 1998).

Tubul Roentgen cu catod rece (ionic) are o presiune interioară ceva mai mare (10^{-12} mmHg). Ionii gazului contribuie la formarea fasciculului catodic. Unii ioni formează compuşi cu metalul pulverizat de pe anticatod, compuşi ce se depun pe pereţii tubului. Din această cauză presiunea din interior scade şi conduce la o scădere a intensităţilor radiaţiilor X. Pentru a se înlătura acest efect sunt prevăzute sisteme pentru refacerea presiunii gazului, (Adler 1966).

Tubul Roentgen cu emisie la rece generează electronii necesari bombardării anticatodului prin aplicarea unui câmp electric foarte intens la suprafaţa catodului. Sursa de radiaţii trebuie să fie cât mai punctiformă. De aceea se focalizează fasciculul de electroni pe o regiune cât mai mică a anticatodului prin utilizarea unor catozi concavi. Pentru analiza de fluorescenţă de raze X nu este necesară o sursă punctiformă, ci este de dorit un fascicul cât mai larg pentru a cuprinde o suprafaţă cât mai mare din probă.

Este foarte importantă alegerea tensiunii de lucru a tubului în funcție de elementul pe care dorim să-l dozăm. Când nu se cunosc elementele existente în probă este convenabil să folosim ca excitator spectrul continuu al wolframului, obținut cu tubul conectat la tensiunea maximă posibilă.

Spectrele Roentgen de emisie obținute cu ajutorul acestor surse sunt de două tipuri: spectre continue sau de frânare şi spectre caracteristice.

5.3.2.1.1. Spectrul continuu (spectrul de frânare)

Întrucât energia electronilor nu se transmite integral radiației la o singură ciocnire, ci se transmite treptat în cantități mici, radiația generată nu va fi formată dintr-o singură lungime de undă ci va cuprinde un spectru din domeniul λε(0,1-4,0) Å, ce poartă denumirea de spectru continuu, spectru de frânare sau radiație moale. Urmărind spectrele continue ale unui anod metalic (Cr, Co, Fe, Cu, W) se poate observa cum maximul curbelor de intensitate se deplasează spre lungimi de undă mai mici o dată cu creşterea diferenței de potențial aplicată între electrozi, (Fig. 5.6).

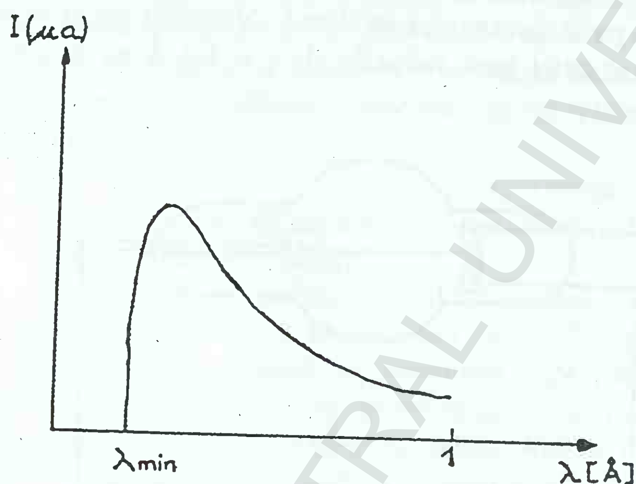


Fig. 5.6. Diagrama spectrului continuu de radiații X.

Condiția care trebuie îndeplinită ca să apară un spectru continuu este ca tensiunea aplicată tubului, care determină energia cinetică a electronilor, să nu depăşească o anumită valoare critică pentru materialul anticatodului. Considerând că energia unui electron se transformă integral în energie de radiație, obținem:

$$eU = h\nu, \qquad (5.6)$$

unde: e = sarcina electronului;
h = constanta lui Planck;
ν = frecvența radiației;
U = tensiunea.

Ținând seama că $\nu = \frac{c}{\lambda}$ obținem: $cU = \frac{hc}{\lambda}$ (5.7)

Explicând pe λ şi înlocuind valorile constantelor, rezultă:

$$\lambda = \frac{hc}{eU} = \frac{hc}{e} \cdot \frac{1}{U} = \frac{12{,}34}{U}[A] \text{ dacă U =KV} \qquad (5.8)$$

Relația eU = hν corespunde limitei spectrului, deci $\nu_{max} = \frac{eU}{h}$ (5.9)

Deci $\lambda = \frac{12{,}34}{U}$ reprezintă tocmai lungimea de undă minimă din spectru, adică λ_{min}. Aceasta nu depinde de natura elementului din care este confecționat anticatodul.

Majoritatea diagramelor spectrelor continue de radiații X reprezintă intensitatea în funcție de lungimea de undă, (Fig. 5.6). Curba prezintă un maxim la o anumită lungime de undă. Spre lungimi de undă mari curba scade lent, apropiindu-se asimptotic de zero cu

creşterea lungimii de undă. Spre lungimi de undă mici intensitatea scade brusc şi spectrul se întrerupe la o valoare care depinde de tensiunea aplicată tubului. Apariţia acestui spectru continuu se datorează frânării electronilor în materialul anticatodului. Din această cauză radiaţia se numeşte de frânare.

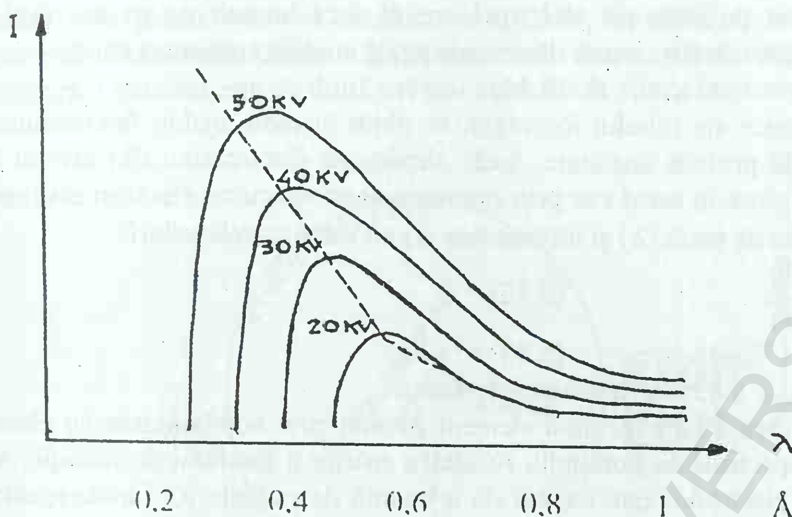


Fig. 5.7. Distribuţiile spectrale ale radiaţiei de frânare pentru o ţintă de wolfram.

În figura 5.7 sunt prezentate mai multe distribuţii spectrale ale radiaţiei de frânare a unui anticatod de wolfram la diverse tensiuni de accelerare cuprinse între 20KV şi 50KV. Se observă că o dată cu creşterea diferenţei de potenţial, maximul de intensitate se deplasează spre lungimi de undă mai mici. Rezultă că limita spectrului depinde numai de energia cinetică a electronilor, deci de potenţialul de accelerare şi nu de materialul anticatodului.

Fracţiunea din energia electronilor incidenţi transformată în energie a radiaţiilor X este foarte mică datorită transformării energiei fasciculului catodic în căldură prin frânarea în câmpul electric al anticatodului.

Analizând spectrele continue ale diferitelor elemente obţinute prin variaţia tensiunii de lucru se pot extrage următoarele concluzii:

a) lungimea de undă minimă (λ min) a tuturor radiaţiilor continue pentru orice element începe în acelaşi punct şi depinde numai de tensiunea de accelerare a electronilor;

b) intensitatea spectrului continuu (I) depinde de numărul de ordine (Z) al elementului din focarul anticatodului, de potenţialul de alimentare, accelerarea (V) şi de curentul electric anodic (i) şi poate fi calculată după relaţia: $I = Z \cdot V^2 \cdot i$ (5.10)

Din acest motiv se utilizează ca anticatod elemente cu număr de ordine mare şi cu puncte de fuzibilitate ridicată. Tuburile construite din materiale cu număr atomic mare (W, Mo, Ag) vor da naştere la spectre continue intense.

5.3.2.1.2. Spectrul caracteristic

Atunci când diferenţa de potenţial dintre catod şi anticatod depăşeşte o valoare critică sau de excitaţie (Vcrit) peste spectrul de emisie continuu al anticatodului se suprapune spectrul caracteristic. Valoarea critică este o caracteristică proprie materialului anodului, la fel ca şi noul spectru. Dacă anodul este format din mai multe elemente, atunci spectrul caracteristic este o suprapunere de spectre caracteristice ale tuturor componentelor anticatodului. Dacă tensiunea de accelerare a electronilor depăşeşte o anumită valoare specifică pentru fiecare anticatod, atunci electronii au o energie suficient de mare pentru a

învinge bariera columbiană a atomului şi pentru a ajunge în păturile profunde ale atomului (K, L, M) pentru a excita electronii de aici. Radiaţia caracteristică se produce prin restabilirea condiţiilor de echilibru ale învelişurilor electronice ale atomilor din anticatod.

Radiaţia caracteristică se formează atunci când electronii de energie cinetică mare smulg prin ciocnire un electron dintr-un nivel inferior (K) al anticatodului. Locul rămas vacant va fi imediat ocupat de către alt electron care va face un salt de pe un nivel mai îndepărtat. În acest fel se eliberează o cuantă de energie egală cu diferenţa energetică:

$$h\nu = E_x - E_k \qquad (5.11)$$

Radiaţiile caracteristice ale tubului Roentgen se obţin în mod analog fenomenului de fluorescenţă al atomilor din probele analizate, încât eliminarea electronului din nivelul K al atomilor anticatodici se produce în acest caz prin ciocnirea acestora cu un electron accelerat la filamentul tubului. Lungimea de undă (λ) şi intensitatea (I) au următoarele valori:

$$\lambda k_{\alpha} = \frac{12350}{Vcrit}; \qquad (5.12)$$

$$I = k\,(V_{lucr.} - V_{crit.}) \qquad (5.13)$$

în care cu $V_{lucr.}$ s-a notat tensiunea de lucru.

Deoarece spectrul caracteristic al unui element obţinut prin bombardarea cu electroni este însoţit totdeauna de spectrul său continuu, rezultă o mărire a fondului de radiaţii. Acest lucru nu se întâmplă dacă electronul este excitat de o cuantă de radiaţie X. Liniile spectrului caracteristic sunt grupate în serii notate cu K, L, M, N în ordinea creşterii lungimilor de undă. Radiaţia caracteristică se formează atunci când electronii de energie cinetică mare smulg prin ciocnire un electron dintr-un nivel inferior al atomilor anodului.

5.3.2.1.3. Spectrul de fluorescenţă

O radiaţie X de mare intensitate poate excita diferitele elemente până la producerea unui spectru Roentgen caracteristic. În acest caz radiaţia excitată poartă denumirea de radiaţie secundară sau radiaţie de fluorescenţă. Fenomenul producerii acestei radiaţii stă la baza metodei analitice denumită fluorescenţă de raze X.

5.3.2.2 Suportul probei

Deoarece sistemul analitic poate analiza atât faze solide cât şi faze lichide suportul probei va fi diferit. Probele de minerale se introduc sub formă de secţiuni şlefuite, pulberi presate cu suprafaţa de 1 mm^2. Pulberile care nu pot fi presate şi probele lichide se introduc în cuve de aluminiu sau material plastic cu un volum foarte mic. Stratul superficial al pulberilor trebuie să fie echigranular pentru a evita efectele de absorbţie necontrolabile, efecte ce conduc la neproductibilitatea analizei. În cazul lichidelor şi a pulberilor nepresate cuvele sunt acoperite cu o peliculă subţire de material plastic complet neabsorbant pentru fasciculul de raze X. Cuvele purtătoare de probe se aşează în drumul razelor X incidente sub un unghi oarecare. Înainte de a ajunge la probă fasciculul de raze X trece printr-o diafragmă, prin reglarea căreia suprafaţa excitată din probă poate fi variată.

5.3.2.3. Goniometrul şi cristalul analizor

Radiaţiile X provenite de la un tub cad asupra probei sub un unghi de incidenţă. Atomii probei emit radiaţii caracteristice care se împrăştie în spaţiu sub formă conică. Focalizarea acestor radiaţii se realizează cu ajutorul unui sistem de fante (Fante Soller) formate din 10-12 plăcuţe de plumb puternic absorbante cu grosimea de 0,05 mm, lungi de

10-15 cm şi cu deschidere de 0,25 - 2 mm. Fantele au rolul de a paraleliza radiaţiile şi de a le absorbi pe cele divergente prin plăcuţele de plumb, dar se pierde circa 25% din energia radiaţiilor emise de atomii probei. Fantele Soller se interpun între probă şi cristalul analizor, precum şi între cristal şi detector.

Sistemul propriu-zis al goniometrului este alcătuit dintr-un cerc gradat, iar în centrul acestuia este plasat cristalul analizor, (Fig. 5.8). Pe un braţ exterior cercului este plasat detectorul de radiaţii. Acesta se deplasează cu o viteză unghiulară constantă. Viteza unghiulară a braţului este de două ori mai mare decât viteza unghiulară a cristalului analizor.

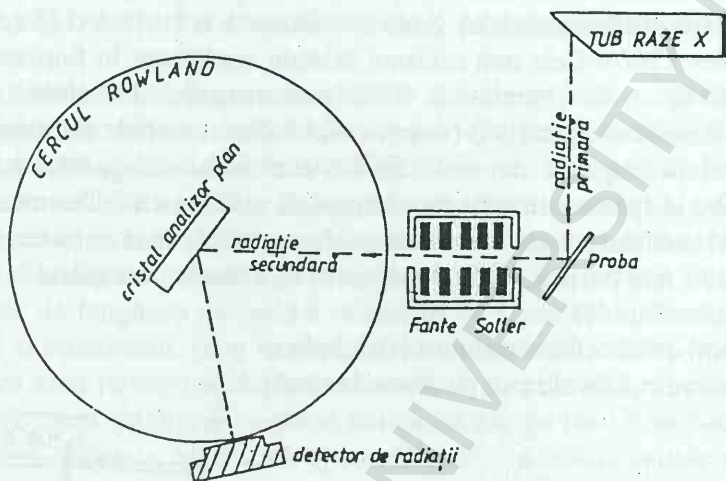


Fig. 5.8. Dispoziţia elementelor componente într-un aparat de fluorescenţă de raze X cu cristal plan, (din Matei 1990).

Cristalul analizor are drept scop separarea radiaţiilor caracteristice ale elementelor din proba iradiată. Înainte de a ajunge la cristalul analizor fascicului de radiaţii X secundare emis de către probă este transformat într-un fascicul paralel cu ajutorul unui colimator. Acest fascicul paralel este dispersat cu ajutorul cristalului analizor, care acţionează ca o reţea de difracţie. Radiaţiile X caracteristice probei de analizat sunt difractate de cristal conform ecuaţiei lui Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (5.14)$$

în care: - n = 1, 2, 3,.... ordinul de interferenţă;
- λ = lungimea de undă a radiaţiilor difractate;
- d = distanţa între planele reticulare ale cristalului;
- θ = unghiul de incidenţă al radiaţiei.

Pentru a se obţine diferite lungimi de undă difractate cristalul analizor se roteşte modificându-se unghiul de incidenţă a radiaţiilor probei. Cristalul analizor este plasat în centrul goniometrului. Cristalul analizor trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

A. Să aibă o asemenea compoziţie chimică încât fluorescenţa sa să nu se suprapună peste cea a elementelor din probă, (Adler 1966). În cazul în care se analizează lungimi de undă mai mici de 3 Å, cristalul analizor nu trebuie să conţină elemente ale căror număr Z să fie mai mare de 20. În această situaţie radiaţiile caracteristice ale cristalului au lungime de undă foarte mare şi vor fi absorbite de aer înainte de a atinge detectorul. Dacă se analizează lungimi de undă mici cristalul analizor poate să conţină orice element cu număr de ordine mai mare de 20.

B. Cristalul analizor trebuie să aibă o suprafață suficient de mare care să permită analizarea întregului fascicul.

C. Să nu prezinte o structură de tip mozaic cu diverse orientări unghiulare care să determine lărgirea liniilor spectrale şi să reducă intensitatea picului.

D. Să aibă distanța reticulară „d" potrivită pentru analiză. Distanța cea mai mare ce poate fi difractată nu poate depăşi 2d al cristalului. Pentru a se analiza radiații cu lungimi de undă mari sunt necesare cristale analizoare cu distanțe mari între planele reticulare. Pentru analiza elementelor uşoare se poate utiliza cuarț (d = 3,34Å), iar pentru dozarea aluminiului din silicați şi din minereuri de aluminiu (bauxită) se poate utiliza ditartrat de etilendiamină (d = 4,404Å). Pentru analiza metalelor grele se utilizează cristale de LiF (d = 2,01Å) şi topaz (d = 1,35Å), (Adler 1966). Cele mai utilizate cristale analizoare în fluorescența de raze X sunt: LiF (fluorură de litiu), Ge (germaniu), PET (pentaeritrol), ADP (fosfat secundar de amoniu), EDT (ditartrat de etilendiamină), Q (cuarț) şi KAP (ftalat acid de potasiu).

În practică lungimea de undă limită este mult mai joasă, datorită unui dispozitiv mecanic de rotire al spectrometrului care împiedică utilizarea analizorului la valori mari.

Cristalul analizor poate avea diverse forme. Cele mai comune sunt cele cu fețe plan paralele şi cele cu fețe curbate. Cele două tipuri de cristale corespund la două tipuri diferite de spectrometre cu radiații X:

- spectrometrul nefocalizator cu cristal plan;
- spectrometrul focalizator cu cristal curbat.

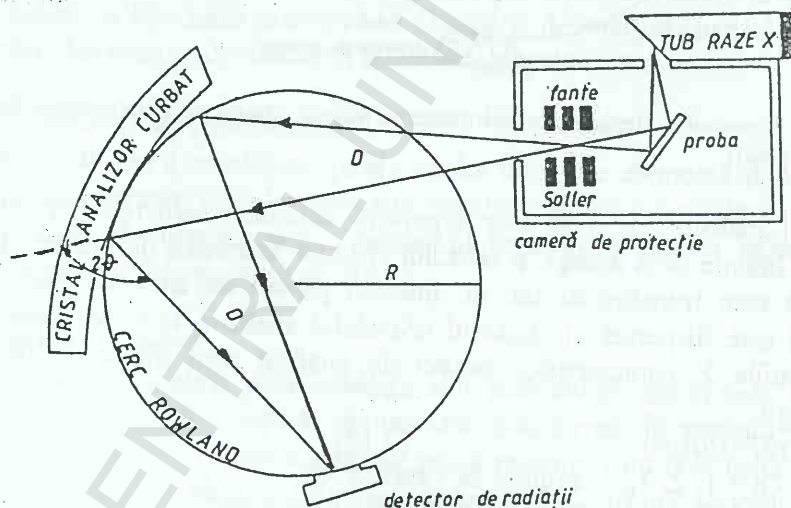


Fig. 5.9. Schița unui aparat de fluorescență raze de X cu cristal curbat, (din Matei 1990).

La spectrometrele cu cristal curbat raza de curbură a cristalului este egală cu dublul razei goniometrului. Acest cristal va concentra întreaga cantitate de energie radiantă primită de la probă într-un punct al cercului goniometric unde este plasat întotdeauna detectorul de radiații. Deoarece analizorul focalizează radiațiile primite de la probă, fantele Soller pot fi eliminate. Alegerea unui cristal bun depinde de eficiența de reflexie a acestuia şi de rezoluția lui față de lungimile de undă analizate.

5.3.2.4. Detectoarele de radiații

Detectoarele sunt cunoscute şi sub numele de contoare. Detectoarele sunt în mod curent fixate pe goniometru şi se rotesc în jurul aceluiaşi centru de rotație cu cristalul analizor,

dar cu o viteză de două ori mai mare decât viteza de rotație a cristalului analizor, obținându-se unghiul 2θ față de fasciculul ce cade pe cristal. Funcționarea detectorului de radiații X constă în convertirea energiei radiațiilor într-o formă de energie care să poată fi măsurată. Detectoarele de radiații utilizate aparțin la două tipuri: detectoare cu gaz și detectoare cu scintilație.

5.3.2.4.1. Detectoarele cu gaz

Acestea se bazează pe ionizarea inițială și secundară a gazului de umplere sub acțiunea fasciculului ionilor pozitivi de gaz și electroni, ceea ce constituie o ionizare inițială. Cantitatea de ioni formați reprezintă o măsură a energiei razelor X care au penetrat peretele transparent al contorului.

Condiția esențială pentru funcționarea acestor detectoare este ca perechile de ioni să nu se recombine înainte de cedarea informației asupra energiei cuantelor X. Sub acțiunea curentului electric se separă particulele ionizate. Electronii sunt colectați de firul anodului, iar ionii pozitivi de către catod. Catodul este reprezentat de pereții metalici ai tubului iar anodul este filar. Curentul produs la captarea electronilor va forma un impuls de tensiune, negativ, care va fi amplificat. La fiecare cuantă de energie absorbită iau naștere impulsuri electrice care sunt independente de lungimea de undă a radiațiilor X. După primirea unui impuls, există un anumit timp mort al contorului, timp în care detectorul nu este sensibil față de altă cuantă de radiație X deoarece ionii pozitivi se deplasează mai lent și ecranează o perioadă scurtă firul central. În drumul spre anod electronii ciocnesc atomii de gaz pe care îi întâlnesc determinând ionizarea lor secundară. Aceasta reprezintă o amplificare a ionizării inițiale și în funcție de aceasta se pot separa două tipuri de detectoare cu gaz:

- detectoare Geiger-Müller;
- detectoare proporționale.

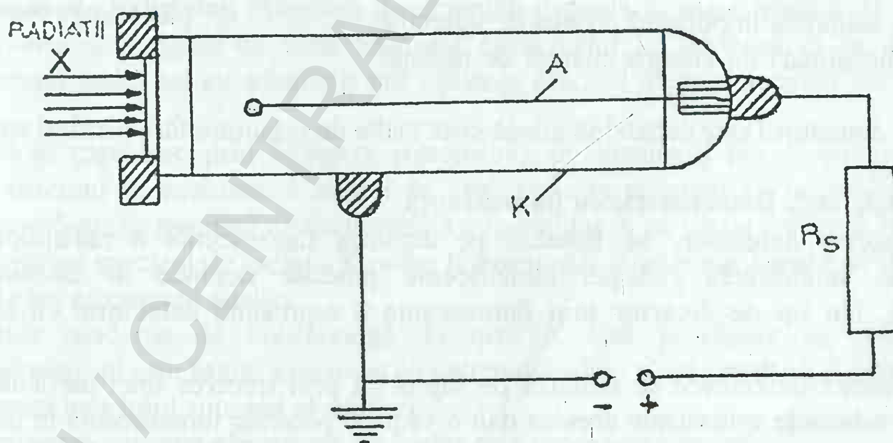


Fig. 5.10. Reprezentarea schematică a unui contor Geiger–Müller, (din V. Dumitrescu și Cristina Prodănescu, 1998).

Detectoarele Geiger-Müller se caracterizează printr-un grad mare al amplificării secundare, (Fig. 5.10). Gazul din tub este reprezentat prin argon și are o presiune mai mică de o atmosferă. Aceste detectoare produc impulsuri independente de lungimea razelor X. Pentru intensități joase, la viteze de măsurare mici, în detectorul Geiger-Müller se formează un impuls electric pentru fiecare cuantă de raze X absorbită. Există astfel o corelație liniară între

energia cuantei de raze X şi numărul de impulsuri.

La cantitate mai mare de 500 cuante pe secundă, numărul de impulsuri descreşte progresiv faţă de numărul de cuante absorbite. Din acest moment rezultatele analitice sunt marcate de erori sistematice. Intervalul de timp după un impuls creat, în care contorul nu este sensibil faţă de o altă cuantă care ionizează gradul de umplere reprezintă timpul mort. Timpul mort este cauzat de viteza scăzută cu care sarcinile ionilor pozitivi părăsesc anodul filar sub acţiunea câmpului electric.

Contorul proporţional este similar cu cel de tip Geiger-Müller. Aceste detectoare asigură proporţionalitatea dintre energia cuantei absorbite şi mărirea impulsului înregistrat. Astfel distribuţia spaţială a câmpului electric în jurul anodului este aceeaşi pentru toate cuantele de raze X absorbite. La aceste contoare (detectoare) s-a schimbat poziţia ferestrei de intrare a razelor X, încât acestea să cadă perpendicular pe anodul axial, (Matei 1990). Descărcarea se menţine pe o arie normală pe anodul axial, (Fig. 5.11). În acest caz numai o parte mică din anod este afectată de stratul ionic ecranat, cea mai mare parte rămânând liberă pentru a detecta cuantele care pătrund în detector. Aceste detectoare sunt umplute cu xenon sau kripton la o presiune mai mică de o atmosferă şi dau mărimea impulsului proporţional cu energia cuantei X.

Alegerea unuia din tipurile de contor depinde de regiunea spectrală cea mai bună pentru analiză la elementele respective. Detectoarele Geiger-Müller sunt foarte bune pentru determinarea liniilor intense, iar cele proporţionale pentru detectarea spectrelor cu lungimi de undă mari. Contoarele proporţionale prezintă următoarele avantaje, (Dumitrescu şi Prodănescu 1998):

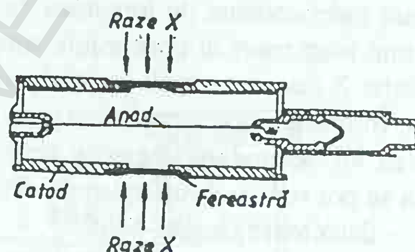


Fig. 5.11. Schema unui detector proporţional, (din Matei 1990).

- înălţimea impulsului produs de detector este proporţională cu energia cuantei de radiaţie X;
- detectorul este capabil să atingă cote înalte de măsurare fără pierderi apreciabile.

5.3.2.4.2. Detectoarele cu fluorescenţă

Aceste detectoare se bazează pe acţiunea fluorescentă a radiaţiilor asupra unor substanţe. Intensitatea radiaţiei luminiscente produse depinde de intensitatea radiaţiei incidente. Un tip de detector prin fluorescenţă îl reprezintă detectorul cu scintilaţie, (Fig. 5.12).

Aceste detectoare se bazează pe faptul că prin trecerea unei particule ionizate prin anumite substanţe cristalizate acestea dau o radiaţie puternic luminiscentă în domeniul vizibil. Un asemenea detector cuprinde un cristal de NaI activat cu Tl care sub acţiunea unei cuante prezintă o fluorescenţă puternică în spectrul vizibil. Convertirea luminii vizibile în impulsuri electrice îi revine unui tub fotomultiplicator plasat în spatele cristalului. O cuantă de lumină de la cristal loveşte suprafaţa fotocatodului şi se obţine un fotoelectron. La aproximativ 10 fotoni produşi în cristal se eliberează de la catod un electron care este amplificat în tub şi apoi măsurat la anod. Câmpul pozitiv aplicat accelerează electronul la prima dinodă care emite mai mulţi electroni. Aceşti electroni trec acceleraţi la cea de a doua dinodă şi aşa mai departe. Acest proces conduce la amplificarea numărului de electroni. Un singur electron produce 10^7 electroni până să ajungă la colector. Dezavantajul pe care îl au aceste detectoare constă în

zgomotul de fond mărit, datorat tubului fotomultiplicator.

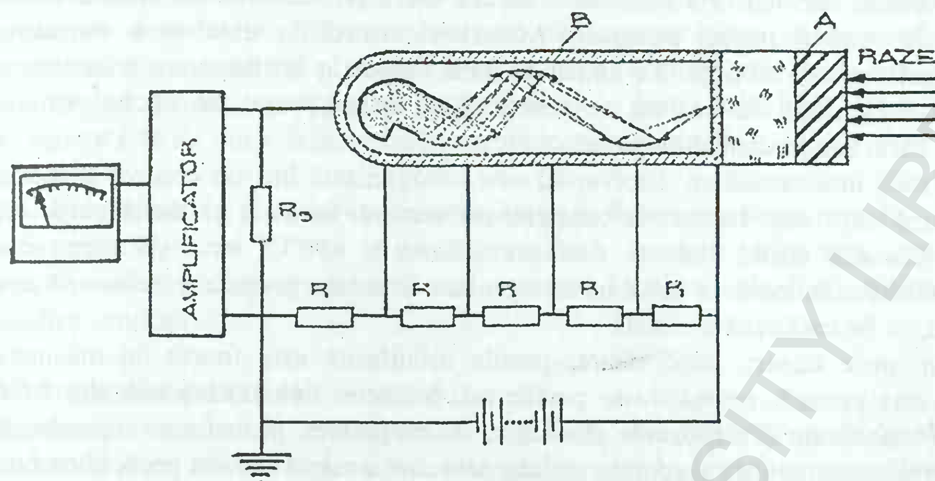


Fig. 5.12. Reprezentarea schematică a unui detector cu scintilaţie: A – cristal scintilator; B – tub fotomultiplicator.

Acest tip de detector este foarte eficient şi extrem de rapid, fără pierderi apreciabile. Eficienţa este mică pentru elemente cu numere atomice mici. Se utilizează pentru detectarea radiaţiilor X ale elementelor cu Z > 20.

Apariţia diodelor semiconductoare constituite din monocristal din siliciu sau germaniu pur pentru detectarea radiaţiilor X a făcut posibilă apariţia unor detectoare foarte bune pentru a detecta radiaţii cu energii foarte ridicate, (Dumitrescu şi Prodănescu 1998).

Analizele de fluorescenţă de raze X solicită detectoare cu sensibilitate mare faţă de lungimile de undă ale radiaţiilor. Alegerea detectorului depinde în mare măsură de eficienţa lui pentru regiunea de lungimi de undă adecvată elementelor ce urmează să fie analizate. Dintre toate detectoarele, cel cu scintilaţie are eficienţa cea mai mare şi acoperă cel mai larg domeniu.

Impulsurile care trec prin fereastra selectorului de impulsuri pot fi înregistrate ca intensitate pe sistemul de evaluare. Sistemul de evaluare este conectat cu un registrator cu peniţă care trasează grafic spectrul de fluorescenţă a radiaţiilor X pe hârtia calibrată în unghiul 2θ. După înregistrare spectrul de radiaţii X poate fi stocat atât în interesul beneficiarului, cât şi a laboratorului care efectuează analiza.

Instalaţiile moderne de fluorescenţă de raze X sunt prevăzute cu calculatoare electronice. Calculatorul este foarte important în sistemul analitic şi are următoarele atribuţii:

- realizează controlul automat al analizei;
- programează automat efectuarea analizelor prin programe speciale;
- citeşte informaţiile de la fotomultiplicator;
- calculează informaţiile primite pentru determinările cantitative;
- afişează automat rezultatul analizei;
- recalibrează automat sistemul analitic.

5.3.3. Prepararea probelor pentru analiză

Pentru prepararea materialului ce urmează să fie analizat se utilizează mai multe metode: metoda fuziunii, metoda soluţiilor, metoda soluţiilor solide, metoda pulberilor.

5.3.3.1. Metoda fuziunii

Această metodă este indicată deoarece oferă posibilitatea de eliminare a efectelor de matrice din cadrul probei analizate. Materialul constă în dizolvarea rapidă a probei la temperaturi uşor de obţinut. Se aplică în mod curent la analiza unor minerale, cu excepţia sulfurilor. Materialul de analizat se amestecă cu borax, borat de siliciu, peroxid de bariu, sulfat de bariu sau pirosulfat de potasiu.

Proba amestecată cu dizolvantul este omogenizată într-un creuzet şi încălzită până la topire după care este turnată la temperatura camerei în inele şi lăsată să se răcească 1-2 minute. Discurile astfel obţinute sunt preîncălzite la 450°C, iar după răcire discurile sunt introduse înapoi în inele. În cazul în care proba a fost bine preparată trebuie să aibă o culoare omogenă, să fie uniformă şi netedă.

În unele cazuri, după răcire, pastila solidificată este foarte fin măcinată. Pulberea obţinută este presată, obţinându-se pastile sau brichete. Folosirea brichetelor oferă avantajul că pot fi manevrate şi depozitate mai uşor, iar prepararea probei este reproductibilă, (Adler 1966). Prin acest mod de preparare standardele sunt compatibile cu probele ce urmează să fie analizate.

5.3.3.2. Metoda soluţiilor

Ca şi metoda fuziunii metoda soluţiilor elimină efectul granulaţiei şi minimalizează efectul de matrice. Standardele şi probele trebuie să fie apropiate ca şi compoziţie. De asemenea trebuie utilizat acelaşi dizolvant. Dacă standardele urmează să fie depozitate pentru o perioadă lungă de timp, atunci acestea trebuie să fie stabile şi să nu-şi schimbe concentraţia în timp. Evaporarea în timp poate conduce la modificarea compoziţiei. Utilizarea soluţiilor este limitată deoarece unii solvenţi pot fi corozivi pentru aparatură. Folosirea soluţiilor în analiza probelor de minerale şi roci este limitată.

5.3.3.3. Metoda soluţiilor solide

Se utilizează o cantitate mică de probă: 4 – 10 mg. Proba se amestecă cu un mililitru de $HF:HNO_3:H_2O$ (5:2:3), (Dumitrescu şi Prodănescu 1998). Amestecul se introduce într-un creuzet care se lasă să fiarbă într-o baie de apă până când proba se descompune. Se adaugă în soluţia adusă la sec de trei ori 1 ml HNO_3 1:1. Nitraţii elementelor din silicaţi rezultaţi prin acest procedeu sunt dizolvaţi într-un mililitru HNO_3 1:4.

Soluţia este amestecată cu 500 mg hârtie cromatografică mărunţită şi formează o pastă care este uscată la 80°C. Pasta uscată este mojarată într-un mojar de carbură de bor, iar din pulbere se obţine o pastilă cu diametrul de 2,5 cm. Pastila obţinută prin presarea pulberii este expusă fasciculului de raze X. Această metodă este frecvent utilizată la analiza silicaţilor din roci.

5.3.3.4. Metoda pulberilor

În foarte multe situaţii se utilizează pentru analiză pulberile de materiale. Acestea trebuie să aibă o granulaţie foarte fină. Probele mărunţite sunt introduse în suportul probei. Proba trebuie astfel introdusă încât să fie eliminate golurile şi să se obţină o densitate uniformă. În unele cazuri deasupra probei este dispus un film subţire de material plastic. Acesta nu se utilizează pentru elemente uşoare la care absorbţia filmului de plastic poate cauza atenuări ale determinărilor.

În unele cazuri probele sub formă de pulberi sunt aduse sub formă de pastile. Pastilele sunt realizate la o presă care poate atinge 200 pascali. Pentru pastilarea silicaţilor se utilizează

lianți. Cei mai buni lianți sunt acidul boric, pasta de hârtie cromatografică și amidonul.

Pentru analize calitative se pot utiliza materiale sub orice formă. Pentru analize cantitative este de dorit să se utilizeze probe cât mai compacte, deoarece acestea se pot prepara reproductibil, iar suportul probei nu este prevăzut cu fereastră. Prepararea pastilelor necesită mai puțină probă, iar pastilele pot fi stocate timp îndelungat. Pentru analiza elementelor ușoare este de dorit să se amestece probele cu borat de litiu.

5.3.4. Determinarea și dozarea elementelor prin fluorescență de raze X

Fluorescența de raze X este o metodă analitică de mare rafinament care permite identificarea elementelor dintr-un mineral sau material (analiza calitativă) cât și dozarea acestora (analiza cantitativă).

5.3.4.1. Analiza calitativă

Fluorescența de raze X este cea mai rapidă și mai adecvată metodă de analiză calitativă. Metoda este eficientă deoarece este nedistructivă. Simplitatea spectrului, (Fig. 5.13), face posibilă identificarea cu ușurință a elementelor din proba analizată. Analiza calitativă se poate realiza de la conținuturi exprimate în procente până la concentrații de zecimi de procent, sau chiar de ordinul părților pe milion.

Analiza calitativă se realizează foarte simplu. Inițial se introduce în camera probei materialul de analizat, se expune radiațiilor X primare și urmează înregistrarea spectrului. Înregistratorul și spectrometrul se sincronizează astfel încât valorile unghiulare să fie citite direct pe grafic.

La analiza calitativă tubul de radiații X este solicitat la maxim pentru a se asigura detectarea elementelor urmă din proba analizată. În cazul când cel care realizează analiza este interesat doar de o porțiune mică a spectrului pentru a identifica numai anumite elemente se alege cristalul și detectorul optim pentru acestea. Când proba este necunoscută trebuie să se acopere tot spectrul de fluorescență de raze X. În acest caz este necesară utilizarea mai multor spectre. Pentru aceste analize probele pot fi sub orice formă, chiar și sub formă de fragment sau un singur cristal. Pentru a se realiza o bună analiză proba trebuie adusă sub formă de pulbere fină. Suportul probei este constituit din materiale organice rezistente.

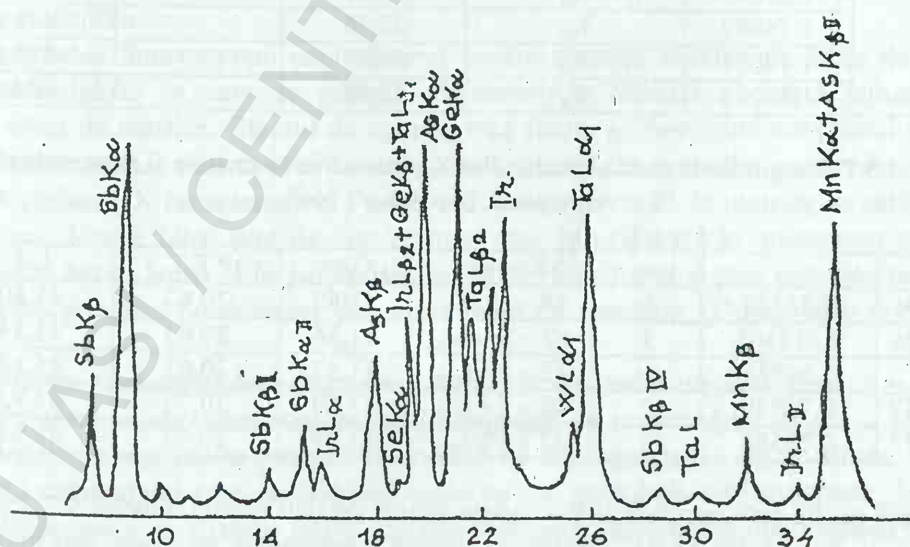


Fig. 5.13. Spectrul unei analize calitative: liniile spectrului K pentru Ti, Mn, Ge, As, Se și liniile spectrului L pentru Ta, W, Ir; prin cifre romane sunt notate unghiurile de difracție.

Marea majoritate a spectrometrelor pot identifica elementele mai grele decât sodiul. Dacă se realizează o analiză între sodiu şi calciu, aceasta trebuie realizată în vid. Dacă se utilizează un contor proporţional cu fereastră foarte subţire, identificarea elementelor se poate extinde la fluor, oxigen, azot, carbon. Prin utilizarea unor tuburi speciale se pot analiza borul şi beriliul.

Limita de detecţie depinde de mărimea picului care se poate distinge din variaţiile de fond. Pentru un timp de numărare de circa 200 de secunde limita de detecţie pentru unele elemente din roci şi minerale este: C şi O ~ 1%, F ~ 0,4%, Na ~ 200 ppm, Mg ~ 100 ppm, Al ~ 30 ppm, S ~ 8 ppm, Mo ~ 3 ppm, U ~ 6 ppm.

Cunoscând valoarea „d" a cristalului analizor, lungimea de undă a radiaţiei de pe grafic poate fi calculată pe baza relaţiei lui Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$. În realitate există tabele care, prin citirea unghiului 2θ pentru un anumit cristal analizor se pot identifica elementele care au emis radiaţiile. Spectrul de fluorescenţă este în general un spectru simplu şi liniile pot fi identificate cu uşurinţă, (Adler 1966).

Dacă analistul este preocupat de determinarea fierului şi cristalul analizor este LiF atunci modelul din tabelul 5.1 este cel mai bine de a fi utilizat. Prin linia $K_{\alpha 1}$ de la $2\theta = 57{,}47°$ se poate identifica fierul.

Tabel 5.1. Lungimile de undă ale radiaţiilor X şi unghiurile θ corespunzătoare pentru cristalul LiF (2d=4,0267), (din Adler 1966)

Element	λ	Linia spectrală	Ordin 1		Ordin 2
26_{Fe}	1,74334	K_{abs}		51,31	
	1,74406	K_β	51,33		120,05
	1,75653	K_β	51,73		121,49
	1,93597	K_α	57,47		148,13
	1,93729	K_α	57,52		148,40
	1,93991	K_α	57,60		148,95
27_{Co}	1,60811	K_{abs}		47,08	
	1,60882	K_β	47,10		106,08
	1,62075	K_β	47,47		107,22
	1,78892	K_α	52,75		125,38
	1,79021	K_α	52,79		125,54
	1,79278	K_α	52,88		125,86

Tabelul 5.2. Lungimile de undă ale radiaţiilor X pentru diferite cristale şi elementele cărora le corespund, (din Adler 1966)

nλ	λ	n	Element	Gips	P.E.T.	LiF
1,56701	0,31340	5	58 – Ce $K_{\beta 5}$	11,85	20,63	45,80
1,56826	0,313365	5	62 – Sm $K_{\alpha 2}$	11,86	20,65	45,84
	1,56955	1	72 – Hf $L_{\alpha 1}$	11,87	20,67	45,88
1,57177	0,78588	2	40 – Zn $K_{\alpha 1}$	11,89	20,70	45,95
1,57177	0,78588	2	82 – Pb $L_{\gamma 4}$	11,89	20,70	45,95

Dacă proba este necunoscută se poate utiliza celălalt model, tabelul 5.2, care ne indică ce elemente avem pentru liniile identificate. Există posibilitatea să apară mai multe elemente la o valoare apropiată a lui 2θ. Pentru analiza calitativă se utilizează liniile principale K şi L.

Identificarea unui element pe baza unei singure linii în domeniul lungimilor de undă mici poate fi nesigură, deoarece liniile spectrale se pot acoperi. Din acest motiv trebuie căutate mai multe linii pentru un element.

Dacă există neclarităţi privind identificarea naturii unor elemente, spectrele pot fi comparate cu acelea obţinute pentru elementele pure. Uneori pot exista suprapuneri ale unor linii. Interferenţa liniilor este posibilă pentru elementele care sunt foarte apropiate ca şi lungime de undă. Separarea interferenţelor depinde şi de rezoluţia aparatului. Pentru mărirea rezoluţiei trebuie mărită colimarea sau trebuie utilizate cristale cu distanţe reticulare cât mai mici.

5.3.4.2. Analiza cantitativă prin fluorescenţă de raze X

Analiza cantitativă prin fluorescenţă de raze X implică măsurarea intensităţii radiaţiilor X caracteristice ale elementului şi transformarea lor în concentraţii de masă. Această metodă este una comparativă deoarece se utilizează spectre şi intensităţi ale standardelor corespunzătoare. Iniţial, când s-au propus aceste procedee ele păreau complicate, în special pentru sisteme complexe cum sunt rocile.

Dozarea cantitativă a elementelor dintr-un preparat se realizează mai dificil şi solicită condiţii speciale de lucru cum sunt:

- tensiunea şi curentul de alimentare a sursei să fie stabilizate, încât radiaţia X să fie constantă;
- geometria drumului razelor X să nu varieze;
- secţiunea fasciculului de raze X primare să fie constantă;
- fondul de radiaţii parazite să fie cât mai mic;
- detectorul de radiaţii să redea proporţional cuantele incidente cu impulsurile înregistrate;
- granulaţia probei trebuie să fie omogenă, iar suprafaţa să fie cât mai regulată.

Datorită celor prezentate mai sus a apărut necesar să se lucreze la analiza cantitativă cu standarde. Între standarde şi probele ce urmează să fie analizate trebuie să existe o diferenţă cât mai mică din punct de vedere a efectelor de absorbţie, şi a omogenităţii. Grosimea probelor poate avea de asemenea influenţe, dacă proba este mai groasă se reduce intensitatea radiaţiilor.

Intensitatea fluorescenţei unui element pentru anumite condiţii de lucru depinde şi de structura materialului în care se găseşte elementul de analizat. Această influenţă poartă numele de efect de matrice. Efectul de matrice este foarte evident când conţinutul elementului de determinat este mai mic de 1% sau când este însoţit de elemente care reduc substanţial intensitatea radiaţiei X caracteristice. Pentru reducerea efectului de matrice se utilizează filtre de echilibrare. Aceste filtre sunt de fapt reactivi care se utilizează în prepararea probei: oxid de lantan, acid boric, borax. Efectul de matrice poate fi înlăturat şi prin folosirea unui selector de amplitudini prevăzut cu detector de putere mare de rezoluţie, (Dumitrescu şi Prodănescu, 1998).

Radiaţiile caracteristice utilizate cu lungimea de undă cuprinsă între 1 – 10 Å sunt absorbite de către solide, cum sunt pulberile minerale cu o granulaţie de 10 – 100 microni. Dacă elementul fluorescent se găseşte într-o matrice mai absorbantă decât acesta, intensitatea fluorescenţei elementului este cu atât mai mare cu cât granulaţia este mai mare. Invers, dacă elementul fluorescent se găseşte într-o matrice mai puţin absorbantă, intensitatea elementului fluorescent este cu atât mai mare cu cât granulaţia este mai mică.

5.3.4.2.1. Măsurarea intensității radiațiilor X

Toate metodele de analiză cantitativă implică măsurarea intensității radiațiilor de fluorescență a unui element din probă. La concentrații mari și medii intensitățile pot fi măsurate direct, dar la valori scăzute de conținut trebuie să se aplice o corecție a fondului. Măsurătorile zgomotului de fond sunt în mod normal realizate la distanțe unghiulare egale, de o parte și de alta a picului. Profilul zgomotului de fond poate fi determinat prin măsurarea intensității radiației de fluorescență în poziția picului și în cea corespunzătoare zgomotului de fond.

În cazul interferenței trebuie aplicate corecții privind intensitatea radiațiilor. Interferențe frecvente apar la Sr și Rb. În acest caz folosirea unui cristal analizor cu distanță foarte mică ar reduce foarte mult interferențele. Dacă un element interferent este în procent mai mare decât elementul măsurat, atunci acuratețea măsurării elementului este mult limitată.

În general liniile de ordin mare pot produce interferențe. Folosirea unui selector de înălțime a impulsului poate minimaliza aceste interferențe. În cazul în care nu se pot elimina interferențele trebuie aplicați factori empirici. Când se lucrează la concentrații mai mici de 100 ppm, corecțiile sunt în cea mai mare parte necesare.

5.3.4.2.2. Metoda analizei directe

Datorită interacțiunilor dintre elementele chimice din probă și fasciculul de raze, apare ideea că elementele chimice care intră în proba analizată afectează valoric intensitatea radiației de fluorescență a elementului dozat. Determinarea cantitativă a elementelor dintr-o probă pe baza intensității liniilor spectrale devine insuficientă. Determinarea relației dintre intensitatea radiației de fluorescență și concentrația elementului se poate realiza prin numeroase determinări. Pentru realizarea relațiilor intensitate-conținut se utilizează reprezentarea grafică a relației dintre valorile intensității măsurate și concentrațiile cunoscute ale elementului dintr-o serie de probe etalon, (Fig. 5.14). Pentru concentrații mici ale elementului determinat se folosesc curbe etalon liniare. La conținuturi mari pot să apară influențe de matrice. În cazul în care efectele de matrice nu pot fi neglijate se impune utilizarea unor metode matematice de corecție a intensității sau a concentrației.

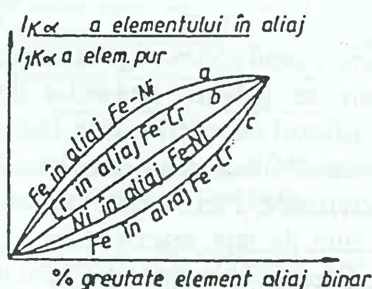


Fig. 5.14. Diagrame de corelație Intensitate / Conținut pentru diverse elemente chimice din aliaje de fier.

5.3.4.2.3. Metoda standardelor externe

Standardele externe sunt probe utilizate în operațiile de etalonare și analiză care conțin aceleași elemente, au aceeași structură, suprafață și mărime ca proba de analizat. Cunoscându-se concentrația (Cs) a elementului de determinat din proba standard precum și intensitățile de fluorescență (Ip) ale probei și (Is) ale standardului pentru același element se poate determina concentrația (Cp) a elementului din probă după relațiile:

$$\frac{IpI}{Is} = \frac{Cp}{Cs} \qquad Cp = \frac{Ip \cdot Cs}{Is} \qquad (5.15)$$

Cu ajutorul unor curbe de corecţie şi de etalonare metoda standardului extern poate fi aplicată şi în cazul probelor cu concentraţii ridicate în elementul de determinat. Această metodă solicită un număr mare de probe etalon, limitându-se însă la probe care conţin un număr redus de elemente.

5.3.4.2.4. Metoda standardelor interne

Standardul intern reprezintă un element adăugat în proba de analizat într-o cantitate cunoscută pentru care se poate măsura cu exactitate intensitatea radiaţiei caracteristice. Datele obţinute de la standardul intern sunt comparate cu datele elementului analizat dacă acesta are o concentraţie mai mică de 10%. Proba ce conţine elementul de dozat se amestecă foarte bine cu standardul şi apoi se omogenizează. Prin expunere succesivă la aparat se determină intensitatea radiaţiei de fluorescenţă a probelor cu şi fără standardul intern. Se trasează apoi un grafic cu o curbă de calibrare după relaţia:

$$\frac{Isi}{Ie} = \frac{Cs - standard}{Ce - element} \qquad (5.16)$$

Standardul intern trebuie să posede următoarele caracteristici:

- numărul atomic trebuie să fie apropiat de cel al elementului de dozat;
- să aibă o stabilitate fizico-chimică;
- să nu existe în probă şi în anodul tubului Roentgen;
- să fie accesibil şi să aibă un preţ de cost scăzut;
- să nu aibă efecte de absorbţie sau de întărire faţă de radiaţia caracteristică a elementului de dozat.

5.3.4.2.5. Metode bazate pe diluţia probei

Pentru micşorarea efectelor de absorbţie care cresc neliniar cu creşterea elementului absorbant din matrice se procedează la diluţia probelor. Ca şi diluanţi se utilizează: apă, grafit, Al_2O_3, sticla de borax. Diluantul trebuie să aibă atomi uşori pentru a micşora efectele de absorbţie. Diluţia se poate realiza prin:

- adaos în cantităţi mari a unui absorbant slab al probei;
- adaos în cantităţi mici a unui absorbant puternic;
- diluţia se poate realiza în prezenţa unui material inert.

Aceste adaosuri se fac pentru obţinerea unor relaţii liniare I-C pentru elementul de analizat.

5.3.5. Aprecierea generală a metodei

Analiza prin fluorescenţă de raze X este foarte utilă în studiile mineralogice şi petrografice. Se poate utiliza atât la analiza elementelor majore cât şi la a celor minore. De asemenea, metoda poate fi complet automatizată şi se poate programa pentru 7-12 elemente simultan. Metoda se aplică pentru elemente cu număr de ordine Z cuprins între 13 (Al) şi 92 (U). Fluorescenţa de radiaţii X se deosebeşte de alte metode deoarece:

- spectrele de radiaţii X sunt simple şi uniforme în comparaţie cu spectrele optice;
- spectrele de radiaţii X ale tuturor elementelor constau dintr-un număr mic de linii distanţate în mod asemănător unele de altele;
- metoda de lucru este foarte puţin periclitată pentru contaminare;
- spectrul de emisie de raze X este independent de combinaţia chimică în care se găseşte elementul;
- se pot realiza determinări pentru un domeniu larg de concentraţii de la 5 ppm la 99%.

Cele mai spectaculoase rezultate au fost obținute cu ajutorul spectrometriei de fluorescență de raze X în analiza metalelor, aliajelor, rocilor, minereurilor, mineralelor, pulberilor, sticlei, ceramicii și în controlul mediului înconjurător. Tehnica este foarte utilă pentru determinarea elementelor urmă. Avantaje ale acestei metode ar fi următoarele:

- domeniul larg de aplicabilitate în activitatea geologică ce permite analizarea probelor de minerale, roci, hidrocarburi, cărbuni, minereuri, ape minerale;
- pregătirea probei pentru analiză este simplă, dimensiunile variază de la filme extrem de subțiri până la eșantioane masive;
- analiza are un caracter nedistructiv, ceea ce asigură reproductibilitatea probei pe același material;
- cantitatea de material supusă analizei este foarte mică;
- determinarea elementelor se poate realiza într-o gamă largă de concentrații de la 0,001% la 100%;
- sensibilitatea probei este foarte bună și depinde de capacitatea de absorbție a probei, la absorbții mici sensibilitatea este foarte bună și scade o dată cu creșterea absorbției;
- precizia este foarte bună la conținuturi de peste 1%;
- erorile subiective sunt reduse;
- metoda de analiză este rapidă, circa 20 - 30 secunde;
- deoarece analiza se poate efectua pe suprafețe mici se utilizează la studiul incluziunilor.

Dintre dezavantajele acestei metode sunt următoarele:

- nu se pot analiza elemente cu Z mai mic de 8;
- pentru determinarea elementelor cu Z între 61 - 92 sunt necesare tensiuni ridicate;
- sensibilitatea și precizia scad pentru probe care conțin elemente cu număr de ordine mic și mare pentru că sunt greu decelabile;
- aparatura este complicată și scumpă;
- necesită măsuri drastice de protecția muncii.

5.4. DIFRACȚIA RAZELOR X

Razele X sunt radiații electromagnetice cu lungimi de undă între 0,1 și 100 Å, produse prin frânarea electronilor rapizi sau prin tranziție de electroni pe orbitele interioare ale atomului. Radiațiile X au fost descoperite de Roentgen în 1895.

5.4.1. Metode de analiză prin difracția razelor X

Această metodă, în domeniul mineralogiei și metalurgiei, rezolvă următoarele probleme:

- caracterizarea structurală a mineralelor și materialelor prin calculul celulei elementare și a tipului de rețea reticulară;

-identificarea mineralelor, prin analiza calitativă comparând spectrele de difracție, redate prin valorile „d“ calculate pentru reflexele unui mineral cu valorile „d" standard date în literatură;

- determinarea cantitativă și semnificativă a mineralelor prezente într-un amestec, pe baza intensității reflexelor caracteristice;

- rezolvarea unor probleme, cum ar fi: gradul de cristalinitate al mineralelor, orientarea cristalelor.

Această metodă de analiză se bazează pe difracția razelor X produsă prin rețele cristaline.

5.4.1.1. Conceptul de difracție raze X prin cristale

Fenomenul difracției razelor X prin cristale constă în difuziunea undelor incidente de radiații X de către atomii constitutivi ai cristalelor. În difracție, interacțiunea radiațiilor Roentgen incidente cu electronii atomilor se produce fără tranziție radiantă dintr-un nivel energetic într-altul. Electronii vibrează sub acțiunea fasciculului radiațiilor X, absorbind energia radiației și cedând-o în toate direcțiile. Un cristal, fiind un aranjament ordonat de atomi, sub acțiunea unui fascicul incident, toți atomii împrăștie simultan radiații X, sub formă de unde sferice. Fiecare atom este atins de frontul de undă al fasciculului de unde incidente și va deveni o sursă de unde sferice. Undele împrăștiate interferează între ele, anulându-se dacă nu sunt în aceeași fază, iar în cazul în care sunt în aceeași fază se combină aditiv pentru a forma un nou front de undă. Se consideră că undele sunt în fază dacă diferența de drum între radiații este egală cu un număr întreg de λ (lungime de undă). Această combinație constructivă de întărire și anihilare a radiațiilor X la trecerea lor prin cristale constituie difracția de raze X. O direcție evidentă a frontului undei difractate este aceea paralelă la frontul undei incidente și constituie direcția fasciculului difractat de ordinul 0.

Direcțiile de difracție depind de:

- forma geometrică;
- parametri geometrici;
- dimensiunea celulei elementare;
- elementele de simetrie ale aranjamentului de atomi în celule.

Într-un cristal, un șir de atomi sunt situați la distanță egală între ei, notată cu „a“. Un fascicul de raze X incidente cade sub formă de undă plană și interacționează cu șirul de atomi după unghiul α_0 între front de undă și șirul de atomi. Aceste raze sunt difractate de atomii

şirului în toate direcţiile. Una din aceste direcţii poate fi considerată direcţia A_1A_2' care formează unghiul α cu şirul de atomi, (Fig. 5.15).

Condiţia de existenţă a unei radiaţii aditive este ca diferenţa de drum între raza incidentă şi raza refractată să fie număr întreg de λ. Diferenţa de drum este:

$\Delta = A_1A_2' - A_1'A_2 = \lambda$ (5.17)

$A_1A_2' = a \cos \alpha$;

$A_1'A_2 = a \cos \alpha_o$.

Diferenţa de drum este:

$\Delta = a \cos \alpha - a \cos \alpha_o = \lambda$; (5.18)

$\Delta = a (\cos \alpha - \cos \alpha_o) = \lambda$. (5.19)

Pentru a se obţine un front de undă difractat, adică un efect de difracţie, trebuie ca această diferenţă să fie egală cu un număr par de jumătăţi de lungimi de undă. Această condiţie poate fi formulată sub forma:

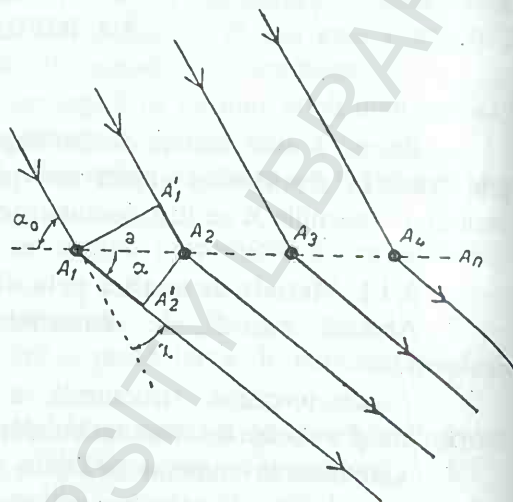


Fig. 5.15 Difracţia razelor X produsă de către un şir de atomi în incidenţă oblică.

$a (\cos \alpha - \cos \alpha_o) = n\lambda$ (5.20)

în care *n* este ordinul spectrului de difracţie, care poate fi egal cu zero când razele difractate sunt în prelungirea razelor incidente sau poate fi un număr întreg oarecare 1, 2 etc. Pe măsură ce ordinul spectrului creşte, se măreşte şi unghiul de difracţie. Luând în considerare că fiecare atom, excitat de un fascicul de radiaţii X, difractează aceste radiaţii în toate direcţiile, urmează că pentru un maxim de interferenţă dat, radiaţiile difractate vor fi situate pe un con cu deschidere α, cu vârful pe atom şi având ca axă şirul reticular, (Fig. 5.16). Pentru fiecare ordin de difracţie vom avea câte un alt con de radiaţii difractate.

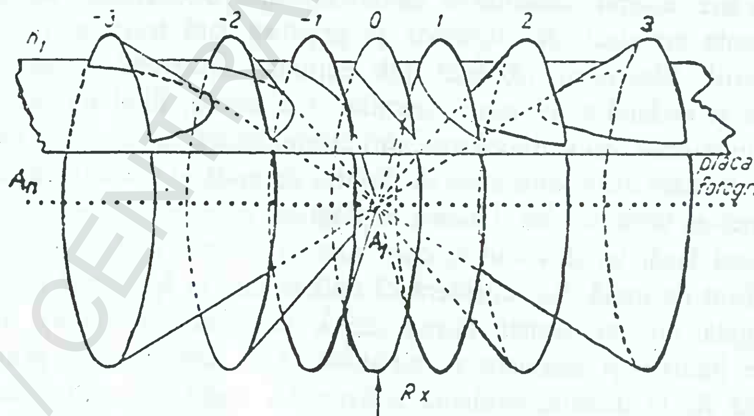


Fig. 5.16. Conuri de raze difractate de către un şir de atomi, (din Codarcea, 1965).

În cazul special al incidenţei normale pe şirul de atomi, conurile de difracţie sunt simetric aşezate, unele în dreapta, notate cu ordinul spectrului, +1, +2, +3 etc., altele în stânga notate cu -1, -2, -3, etc.

Dacă difracţia se produce pe o reţea plană constituită din două plane perpendiculare, fiecare plan va produce două sisteme de conuri de difracţie identice cu cele descrise anterior. Condiţia de a se obţine un spectru printr-o reţea plană este:

$a (\cos \alpha - \cos \alpha_o) = n_1\lambda$; (5.21)

$b(\cos \beta\alpha - \cos \beta_o) = n_2\lambda.$ (5.22)

În aceste ecuații a și b sunt parametri celor două șiruri reticulare; α_o și β_o sunt unghiurile direcțiilor razelor incidente cu șirurile reticulare; α și β sunt unghiurile direcțiilor razelor difractate cu șirurile respective; n_1 și n_2 sunt numere întregi ale ordinului de difracție.

Dacă un fascicul de radiații X cade pe o rețea tridimensională, va produce trei sisteme de conuri de raze difractate, care vor întretăia placa fotografică după cercuri concentrice și două sisteme de hiperbole încrucișate. Pentru a se obține interferență pozitivă, trebuie ca direcțiile razelor difractate să fie situate simultan pe câte trei suprafețe conice. Dacă considerăm 3 șiruri de atomi ale rețelei tridimensionale, care fac unghiurile α_o, β_o, γ_o cu razele incidente, atunci condiția de difracție pentru toate aceste șiruri, numite șiruri de difracție este:

$a(\cos\alpha - \cos \alpha_o) = \pm n \lambda;$ (5.23)

$b(\cos\beta - \cos\beta_o) = \pm m \lambda;$ (5.24)

$c(\cos\gamma - \cos\gamma_{0)} = \pm p \lambda;$ (5.25)

-a, b, c - parametri celulei elementare;

-n, m, p - ordinul liniei de difracție pentru fiecare sistem de atomi. Acestea sunt ecuațiile Laue, care leagă lungimea de undă a radiației de unghiurile de difracție pentru fiecare cristal din cele 7 sisteme cristalografice.

A doua concepție referitoare la difracția razelor X produsă de cristale se datorează cristalografului rus I. V. Vulf și fizicianului englez W. L. Bragg, (Bragg W. L., Bragg W. H., 1921). După Vulf și Bragg, pentru a se obține efecte de difracție cu raze X prin cristale, trebuie îndeplinite următoarele condiții:

1. Să existe o serie de plane reticulare echivalente expuse unui fascicul de raze X, astfel că fiecărui atom dintr-un plan să-i corespundă un drum de aceeași lungime a radiațiilor X. Această condiție este realizată în direcțiile razelor difractate situate în pozițiile de reflexie față de fasciculul de radiații X incidente pe planul reticular respectiv.

2. Diferența de drum a razelor difractate de particule a două plane reticulare succesive să fie un număr întreg de lungimi de undă. În acest moment fenomenul poate fi asemănat cu o reflexie simultană pe mai multe plane reticulare. Explicația dată de Vulf și Bragg difracției razelor X pe cristale este mult mai simplă decât cea dată de Laue și are avantajul că explică mult mai ușor fenomenul de interferență. Pentru a explica fenomenul, se preferă să se explice interferența razelor X prin reflexia unui fascicul de radiații X pe un plan cristalin format din atomi. O rețea liniară de atomi cu spațierea „d" va împrăștia fasciculul incident prin reflexie. În acest fel se dovedește analogia dintre reflexie și difracție. Fasciculul AB este un fascicul monocromatic de raze X proiectat pe un sistem de plane reticulare P_1, P_2, etc., (Fig. 5.17).

Diferența de drum introdusă de două plane reticulare succesive se calculează considerând două puncte de incidență A și B situate pe cele două plane. Din punctul A se duc două normale la raza incidentă și la raza reflectată. Din triunghiurile ABC și ABD se determină diferența de drum:

$\Delta = CB + BD = 2\,CB;$ (5.25)

$2\,CB = 2\,d \sin\theta;$ (5.26)

$\Delta = 2\,d \sin\theta = n\,\lambda;$ (5.27)

$\lambda = 2\,d \sin\theta;$ (5.28)

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (5.29)$$

în care: θ = unghiul lui Bragg;

d = distanța reticulară.

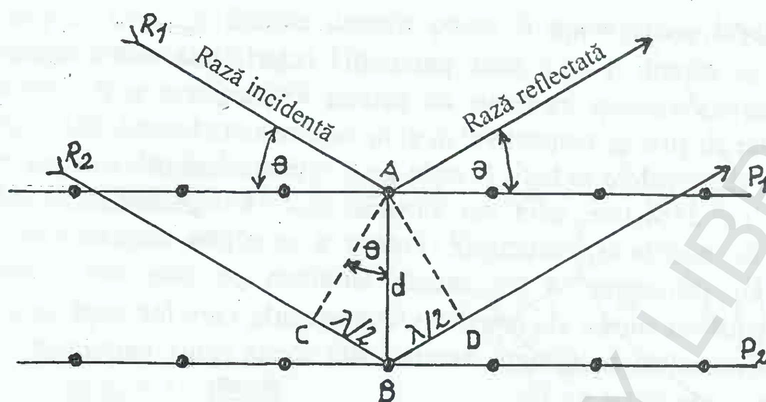


Fig. 5.17. Interpretarea fenomenului de difracție a razelor X: P_1, P_2 - plane reticulare; R_1, R_2 - raze X; AB – distanța *d* dintre planele reticulare; CB + BD - diferența de drum a razei difractate, (după Ghergari, din Mureşan et al. 1986).

Din aceste relații reiese că reflexia are loc numai atunci când produsul dublului echidistanței planelor reticulare difractate cu sinusul unghiului ce-l face cu raza incidentă cu aceste plane este egal cu un număr întreg de lungimi de undă. În cazul particular al unor radiații monocromatice fasciculul de raze X nu va fi difractat de nici un plan reticular. Pentru a se obține o rază difractată trebuie să varieze lungimea de undă a radiației sau să varieze unghiul de incidență.

Condiția ca o familie de plane reticulare să producă efectul de difracție, dacă sunt plane de densitate reticulară maximă, deci cu o echidistanță mare este impusă de relația:

$\sin\theta = \dfrac{\alpha}{2d}$ care trebuie să fie mai mică decât 1, iar $d > \dfrac{\lambda}{2}$.

La o poziție fixă a planelor reticulare ale unui cristal este necesară folosirea unui fascicul policromatic ca să existe o lungime de undă care să satisfacă condiția de interferență pozitivă pentru fiecare familie de plane.

5.4.1.2. Metode de analiză a cristalelor în raze X

Analiza în raze X a cristalelor se poate realiza prin mai multe metode:

1. Metoda de difracție cu cristal staționar;
2. Metoda de difracție cu cristal mobil;
3. Metoda de difracție pentru policristale;
3.1. Metoda Debye-Scherrer;
3.2 Metoda difractometrică (Bragg- Brentano).

5.4. 2. Metoda de difracție cu cristal staționar

În cadrul acestei metode se folosesc radiații X policromatice produse într-un tub Roentgen cu anod de wolfram alimentat de un curent constant de ~ 20 mA şi o tensiune de 65 KV, (Becherescu et al. 1977). Această metodă este cunoscută şi sub denumirea de metoda Laue. În această grupă sunt incluse metodele în care monocristalul are o poziție fixă în raport cu axa optică a aparatului, iar filmul plan este normal pe axă. Axa fasciculului şi două direcții ale filmului plan, perpendiculare între ele, se aleg ca sistem de referință la care se raportează imaginea de difracție.

Familiile de plane (h,k,l), definite prin valoarea d_{hkl}, fac cu axa fasciculului un unghi θ_{hkl}. Razele fasciculului incident fiind paralele, satisfac oricare dintre planele acestei familii de raze, relație în care singurul parametru nedeterminat este λ.

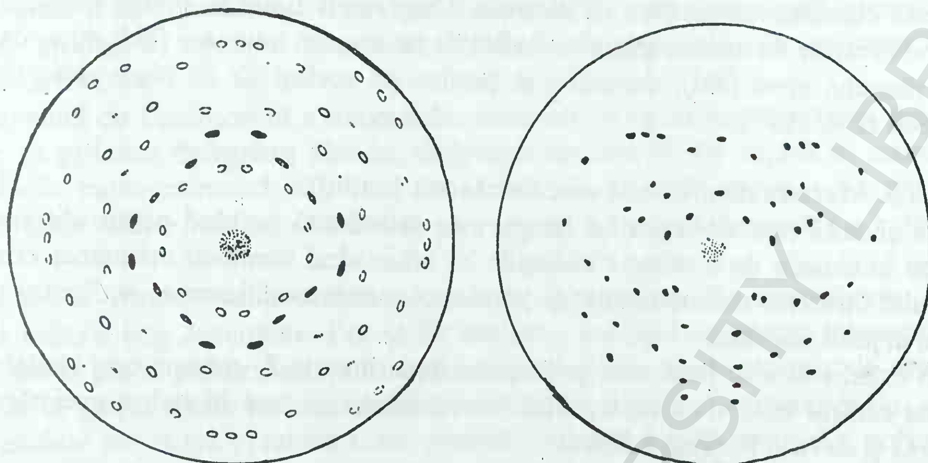


Fig. 5.18. Diagrame tip Laue în proiecție stereografică pentru blendă: a – perpendiculare pe fața de cub (100); b – în direcția perpendiculară pe fața de octaedru (111).

Fasciculul de raze X policromatice se proiectează pe un cristal foarte bine dezvoltat sau pe o lamă de cristal foarte bine orientat, astfel încât raza primară să cadă perpendicular pe o față cunoscută. Radiațiile difractate ieșite din cristal impresionează pe un ecran o placă sau un film fotografic plasat în spatele cristalului la o distanță convenabilă de 4-5 cm. După developarea filmului se obține o diagramă „d" cu puncte de culoare neagră care redau simetria cristalului după o direcție aleasă. În figura 5.18 sunt prezentate primele diagrame Laue obținute pe cristale de blendă (ZnS).

O parte din razele X trec nedeviate prin cristal și impresionează zona centrală a filmului, formând o pată neagră. Alte radiații sunt difractate pe diversele plane reticulare ale cristalului, care funcționează ca o serie de oglinzi așezate sub unghiuri diferite și produc pete secundare de diverse mărimi și intensități situate în jurul petei centrale, la o distanță unghiulară dublă în raport cu unghiul θ al razei incidente, (Fig. 5.19). Razele difractate de planele reticulare prea îndepărtate față de direcția razelor incidente nu sunt prinse pe placa fotografică, fiind mult prea tare abătute. Aparatele mai noi permit și utilizarea planelor foarte înclinate.

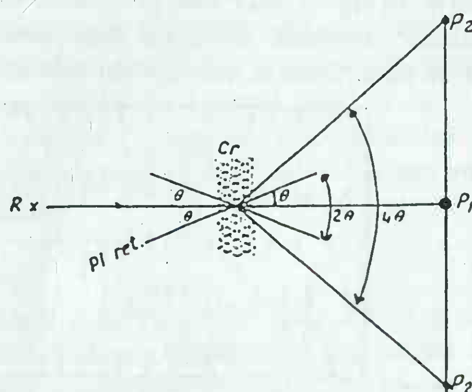


Fig. 5.19. Explicarea formării diagramei Laue: P_1 – pata centrală; P_2 – pete secundare, (din Codarcea, 1965).

Metoda Laue de analiză este utilizată cu eficacitate pentru cristale cu rețele ortogonale, la care normalele planelor 'axelor determină chiar axe principale de simetrie. Unghiurile sunt identice cu cele ale rețelei cristaline, raporturile geometrice fiind normale. Verificarea măsurătorilor se face prin identificarea imaginilor pentru cel puțin încă o direcție principală în cristal și apoi prin punerea ei în concordanță cu cea obținută pentru direcția standard a formei. Diagramele Laue sunt utilizate

pentru determinarea elementelor de simetrie ale unui cristal care apar direct în diagramă. Acestea ne dau o imagine foarte clară asupra simetriei unui cristal, mai ales când direcția fasciculului incident de raze X corespunde cu o axă de simetrie a cristalului sau când această direcție este cuprinsă într-un plan de simetrie. Diagramele Laue nu permit deosebirea claselor de simetrie centrate de cele necentrate. Reflexele pe un plan oarecare (hkl) nu se deosebesc de reflexele planului opus (hkl), deoarece se produc pe acelaşi şir de plane reticulare paralele, (Becherescu et al. 1977).

5.4.3. Metoda de difracție cu cristal rotit (mobil)

La această metodă legea lui Bragg este satisfăcută pe rând pentru diferite familii ce sunt aduse în situația de a reflecta radiațiile X, schimbând continuu orientarea cristalului față de fasciculul incident, monocromatic şi paralel. Această modificare se realizează prin rotirea cristalului în jurul unei axe.

În cazul rotirii în jurul axei principale după direcția Z, rețeaua este tăiată de sfera de reflexie cu centrul în C şi de rază r. Rotirea cristalului se face în cadrul unei sfere limită cu centrul în O şi de rază R, (Fig. 5.20).

Toate punctele situate pe planul ce trece prin originea rețelei, care intersectează sfera de proiecție pe linia ecuatorului au coordonatele l = 0. Celelalte vor avea valori l, ± 1, ± 2, ce corespund unor cereri din ce în ce mai mici de la ecuator spre pol. Se formează conuri, toate cu vârful în centrul sferei de reflexie, iar baza este egală cu cercurile mici şi paralele cu cercul ecuatorial. Spoturile sunt înregistrate pe film. Spoturile se înscriu pe o dreaptă, iar diagrama de rotație este o imagine de linii. Fiecare linie de spoturi reprezintă un plan din rețeaua reciprocă, ce este notat cu indici corespunzători axei cristalografice aleasă ca axă de rotație. În figura 5.21 este prezentată axa de rotație a cuarțului. Indiferent de simetria rețelei cristaline, spoturile se aşează după două linii de simetrie perpendiculare, ce se intersectează într-un punct central, care corespunde impactului dintre fasciculul incident şi film.

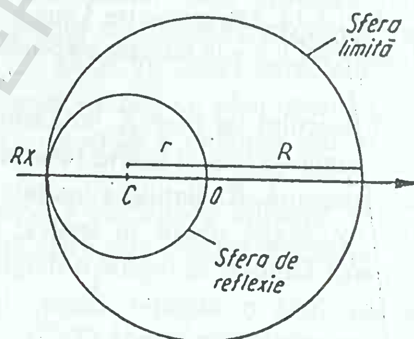
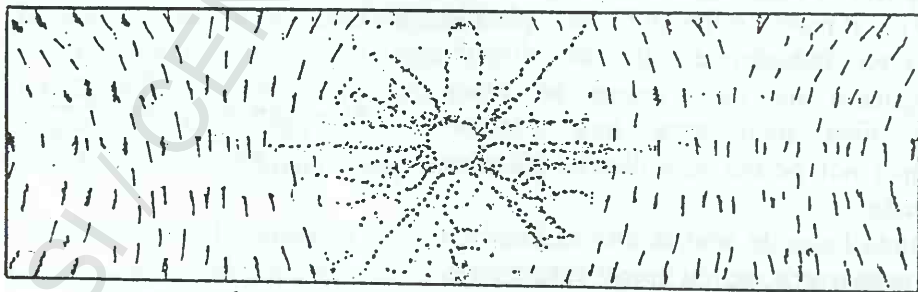


Fig. 5.20. Sfera limită şi sfera de reflexie în cazul metodei cristalului rotit.


Fig. 5.21. Diagrama de rotație a cuarțului, (din Apostolescu, 1982).

5.4.4. Metoda de difracție prin policristale

Pentru obținerea imaginilor de difracție raze X ale unor policristale se utilizează materiale sub formă de pulberi. Pentru analiza pulberilor se utilizează un fascicul de raze X monocromatice. La alegerea anticatodului trebuie să se țină cont de valoarea celor mai mici

distanțe dintre două plane reticulare vecine și de compoziția chimică a substanței. Dimensiunea dintre două plane reticulare este foarte importantă deoarece fenomenul de interferență are loc numai dacă distanța între aceste plane este mai mare decât jumătatea lungimii de undă a razei incidente. Cea de-a doua condiție este importantă pentru evitarea fluorescenței proprii a atomilor care intră în constituția probei sub acțiunea radiației monocromatice folosite.

Fenomenul de fluorescență a mineralelor analizate va determina creșterea fondului de radiații care va produce înnegrirea filmului diagramei de raze X. De regulă se utilizează din radiații, radiația monocromatică K_{α}, care se separă de celelalte radiații prin intermediul filtrelor. Deoarece aceste analize se execută pe pulberi, metoda de analiză s-a extins foarte mult.

Prin aceste metode se pot analiza orice fel de cristale. Nu este absolut necesară utilizarea de cristale larg dezvoltate. Pot să fie analizate asociații de cristale aduse sub formă de pulberi. Într-o probă pulverulentă există o infinitate de fragmente de cristale orientate în toate pozițiile în spațiu, astfel încât diversele familii de plane reticulare paralele din care sunt alcătuite granulele vor putea prezenta toate pozițiile. Analiza difractometrică a policristalelor se poate realiza prin două metode: metoda Debye – Scherrer și metoda Bragg – Brentano (sau metoda difractometrică).

5.4.4.1. Metoda Debye - Scherrer

Metoda de analiză a fost pusă la punct de Debye și Scherrer (1916) și Hull (1917) din Codarcea (1965), ca urmare a extinderii cercetărilor cu raze X la toate substanțele cristalizate. Această metodă folosește un fascicul de raze X monocromatice, filtrate și paralelizate cu un sistem de fante din plumb. Acest fascicul pătrunde în camera Debye-Scherrer, iradiind proba supusă analizei.

Metoda presupune preparate în care fragmentele mineralelor sunt dispuse dezordonat, fiecare familie de plane reticulare caracterizate prin aceeași distanță d care are toate orientările posibile față de fasciculul incident de raze X. Preparatul se fixează în centrul camerei cilindrice în prelungirea axei ei. Pe pereții interiori ai camerei se așează un film fotografic circular. Un fascicul de raze X monocromatice este îndreptat prin diafragme de plumb spre tubul cu pulberea de cristale. În infinitatea de poziții se vor găsi pentru fiecare familie de plane unele care vor satisface relația Bragg. În felul acesta interferența pozitivă determinată de un plan reticular (hkl) va fi răspândită pe suprafața unui con cu o semideschidere egală cu 2θ, iar axa conului corespunde direcției de incidență a razelor X. Imaginea se înregistrează pe film și este reprezentată de linii continui perechi. Probele analizate trebuie să fie cât mai pure, lucru ce se poate realiza prin selectare sub lupă binoculară.

5.4.4.1.1 Camera de focalizare

Camera de focalizare reprezintă piesa principală a aparaturii, (Cullity 1978) și este cilindrică cu două orificii opuse, plasate la jumătatea înălțimii. Printr-unul din orificii vor pătrunde razele X care trec inițial printr-un colimator constituit din plăcuțe de plumb. La trecerea prin colimator se obține un fascicul paralel de raze X. În partea opusă, celălalt orificiu constituie o fereastră formată din sticlă de plumb și un ecran fluorescent, cu ajutorul căruia se poate observa în interior. Pe peretele interior se găsesc clemele pentru prinderea filmului.

Capacul superior al cilindrului are fixat în interior suportul pentru preparat. Locașul preparatului se poate mișca în jurul axei sale prin intermediul unui motoraș. Prin rotirea preparatului se mărește posibilitatea ca fasciculul de raze X să întâlnească cât mai multe plane

reticulare în materialul analizat, (Fig. 5.22).

Camerele Debye – Scherrer au dimensiuni diferite, adaptate la diverse tipuri de materiale analizate. Se cunosc camere cu diametrul de 57,3 mm şi 114,6 mm la care fiecare milimetru de pe diagramă corespunde cu 2° şi respectiv 1°. Cu cât diametrul este mai mare cu atât rezoluţia este mai bună. Timpul necesar pentru analiză depinde de precizia dorită. Pentru analize de rutină expunerea durează circa o oră, iar pentru efectuarea de analize precise expunerea durează 2–3 ore. Pentru efectuarea de analize structurale foarte precise timpul de expunere este mult mărit de circa 6–10 ore, (Cullity 1978).

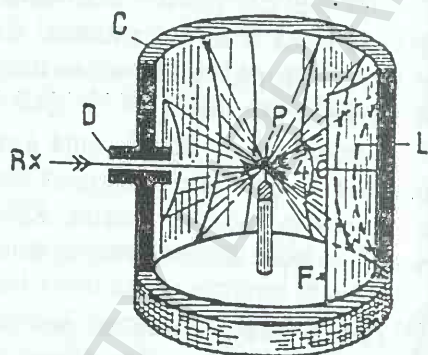


Fig. 5.22. Camera de focalizare Debye – Scherrer pentru metoda pulberilor: C – camera; D – diafragmă; P – preparatul pulverizat; F – film fotografic cilindric; L - linii de interferenţă.

5.4.4.1.2 Pregătirea probei pentru analiză

Pentru efectuarea de determinări cât mai precise, materialul ce va fi analizat trebuie să fie cât mai pur. Pentru materiale metalice se detaşează un fragment, iar pentru probe policristaline se extrag cristale prin alegerea la lupa binoculară. Se pot realiza separări granulometrice, separări după densitate, flotaţie sau după proprietăţi magnetice. Se pot efectua determinări şi pe probe policristaline.

5.4.4.1.2.1 Confecţionarea preparatului

Preparatul pentru această analiza are forma unui tub cu lungimea de 10 mm şi diametrul de 1mm. În prima etapă se realizează mărunţirea materialului de analizat şi apoi confecţionarea propriu-zisă a preparatului. Calitatea preparatului influenţează foarte mult şi calitatea diagramei.

Mărunţirea este etapa prin care se realizează un număr mare de fragmente, orientate în toate direcţiile şi care pot să pună în calea razelor X toate familiile de plane reticulare din materialul analizat. O mărunţire extremă nu este foarte bună pentru că poate contribui la distrugerea reţelelor materialelor analizate. În cazul în care gradul de mărunţire nu este suficient se obţine o diagramă a căror linii de pe film sunt întrerupte din loc în loc. Prepararea mineralelor lamelare, care au tendinţa de a se orienta după clivaj, este destul de dificilă. Dimensiunea optimă pentru mojarare este de 10 – 20 μm. În mod obişnuit, mojararea se realizează într-un mojar de agat de laborator.

Se cunosc mai multe procedee pentru obţinerea preparatelor, (după Ghergari, L., din Mureşan, et al. 1986). Materialul fin mojarat se presează într-un tub capilar de unde este scos prin intermediul unei sârme şi are aspectul de cilindru. Această metodă se poate aplica numai substanţelor care se presează uşor. Acest preparat este foarte bun pentru că nu se utilizează substanţe pentru fixare şi care pot interacţiona cu materialul de analizat. Totuşi, pastila obţinută este foarte friabilă şi trebuie manevrată cu mare atenţie.

Pastila de analiză se poate realiza prin umplerea unor tubuşoare de sticlă (Lindeman) sau de material plastic. Acestea se pot utiliza pentru că nu prezintă structură cristalină şi nu deranjează analiza prin formarea de interferenţe. Diametrul acestor tuburi este de 0,2–0,5 mm.

Materialul fin omogenizat se amestecă cu un lichid care produce cimentarea. Din pasta obţinută se prepară o baghetă subţire de maximum un milimetru. După uscare, aceasta se

poate utiliza la analiză. Pentru cimentare nu trebuie să fie utilizate substanțe care interacționează cu materialul de analizat. Trebuie să se evite materiale care, prin cimentare, pot reacționa cu materialul analizat şi pot produce substanțe noi cristalizate.

Preparatele pot avea şi forma unei sfere constituită din amestec de material cu colodiu. Această sferă se fixează cu ajutorul unui capilar de sticlă şi se aduce în dreptul orificiului diafragmei colimatorului. Are avantajul că necesită o cantitate foarte mică de material ce urmează să fie analizat. La confecționarea acestui preparat nu se produc orientări nedorite. Acestea au dezavantajul că necesită un timp îndelungat de expunere.

Preparate foarte bune se pot obține şi prin utilizarea firelor capilare de sticlă, încălzite până la înmuiere. Acest fir se trece succesiv prin materialul de analizat şi soluția de colodiu utilizată pentru cimentare. Ultima rotire se realizează în soluția de colodiu, iar asperitățile preparatului se elimină prin rotirea preparatului pe o placă de sticlă.

Din materialele policristaline, şi în special metale, se pot obține preparate prin tăierea unei aşchii.

5.4.4.1.2.2. Influența grosimii preparatului

Acest parametru al preparatului depinde de metoda utilizată pentru preparare şi de cantitatea de material ce urmează să fie analizată. Grosimea preparatului variază între 0,1 – 1 mm. În general, se utilizează preparate groase pentru un timp de expunere cât mai scurt. Preparatele groase nu sunt recomandate pentru materialele care au un coeficient mare de absorbție. Pentru reducerea coeficientului de absorbție trebuie aleasă o lungime de undă optimă a radiației monocromatice. Pentru o precizie foarte bună din punct de vedere analitic se utilizează de regulă preparate cu grosimi de 0,3 – 0,5 mm. Aceste grosimi sunt cele care dau cea mai bună rezoluție diagramei.

5.4.4.1.3. Montarea preparatului în camera Debye – Scherrer

Preparatul ce urmează să fie expus se fixează de capacul camerei prin intermediul unei cleme sau cu ceară de albine. Preparatul trebuie să fie astfel fixat încât să fie perfect perpendicular pe capacul camerei. Înainte de a începe operația de fixare a filmului se centrează preparatul. În locul colimatorului se introduce o lupă prin care se poate observa preparatul. Prin tija suportului se poate centra poziția preparatului. Prin mişcarea în lungul axei se aduce preparatul în dreptul colimatorului. În poziție centrată se aduce din şuruburile de pe capacul camerei.

5.4.4.1.4. Fixarea filmului

Pentru înregistrarea diagramei se utilizează un film Roentgen cu emulsie fotosensibilă pe ambele părți. Lungimea este de 170 mm şi în mijloc se perforează pentru fixare. Perforarea corespunde poziției colimatorului şi în această porțiune cad razele nedifractate. Pe pereții camerei se fixează cu ajutorul unor cleme. Perforarea zonei centrale are şi un alt scop. Întrucât în această porțiune ar trebui să cadă concentrate razele X nedifractate, se evită volatilizarea filmului. Introducerea filmului în camera Debye – Scherrer se realizează la întuneric.

Pentru o aşezare simetrică, filmul se taie cu un centimetru mai scurt şi se perforează în centru. Zona perforată se aşează în locul în care cad radiațiile nedifractate, iar capetele filmului se găsesc lângă colimator. Acest sistem este frecvent utilizat la camere de expunere de dimensiuni mari. Filmul poate fi plasat cu perforația în dreptul colimatorului şi cu capetele lângă ecranul fluorescent.

Filmul poate fi aşezat şi în poziție asimetrică. Lungimea filmului este tăiată exact la

mărimea circumferinței camerei. Filmul se perforează în două locuri la distanța πR, fiecare perforație fiind plastă la $\pi R/2$ de la marginea filmului. Cele două perforații sunt plasate una în dreptul colimatorului și cealaltă în punctul în care razele X cad, nedifractate. Prin acest mod de așezare se elimină erorile legate de lipsa de corespondență dintre lungimile filmului și valorile unghiulare corespunzătoare diametrului camerei.

5.4.4.1.5. Înregistrarea diagramei

După ce filmul a fost introdus în camera Debye – Scherrer și proba a fost fixată se pornește motorașul care pune în mișcare filmul. Se dă drumul apei de răcire și apoi se cuplează înalta tensiune. Se reglează tensiunea de lucru corespunzătoare anticatodului utilizat se ridică ecranul și începe expunerea filmului. Timpul de expunere variază în funcție de tipul și precizia analizei. Acest timp de expunere este reglat în funcție de anticatodul utilizat și de sensibilitatea filmului. La finalul expunerii filmul se scoate din cameră la întuneric și se developează.

5.4.4.1.6. Prezentarea diagramei Debye - Scherrer

În timpul expunerii probei analizate razele X cad sub unghiuri θ, care satisfac relațiile lui Bragg difractându-se pe planele rețelei cristaline. O parte trec nedifractate și cad pe ecranul fluorescent și sunt utilizate la controlul efectuării analizei. Dacă proba rămâne în poziție fixă doar 1–10% din fragmentele probei participă la difracție. Prin rotirea probei se mărește proporția de cristale ce participă la difracție de până la 30 %.

Razele difractate ies din preparat sub diverse unghiuri. Toate razele care au același unghi formează conuri care intersectează și impresionează filmul. Pe diagramă sunt prinse toate interferențele pe care le poate oferi o substanță cristalină, cu razele X de o anumită lungime de undă dată. Diagrama este constituită din cercuri concentrice ce cad în jurul perforației centrale, (Fig. 5.23). Spre zonele laterale apar numai arce de cerc a căror curbură este din ce în ce mai mică. La unghiuri mari arcele de cerc devin drepte. Pentru unghiuri și mai mari curbele se repetă în sens invers în jurul deschiderii prin care intră razele în camera cilindrică.

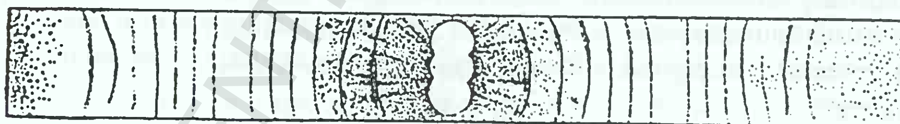


Fig. 5.23. Exemplu de debyegrama pulberii.

Urmele lăsate de conurile de difracție pe film se numesc reflexe sau linii de difracție. Bucata de film pe care s-a înregistrat diagrama Debye – Scherrer se numește debyegramă.

5.4.4.1.7. Interpretarea debyegramelor

Forma debyegramei depinde de tipul substanței cristaline analizate. Fiecare substanță sau material cristalizat are un anumit număr de linii cu un anumit grad de înnegrire. Pe baza unei colecții de debyegrame standard pentru fiecare component se poate determina un material necunoscut prin compararea diagramei substanței cu cea standard, (după Ghergari, L., din Mureșan, et al. 1986).

Cea mai bună metodă de determinare este calculul pozițiilor liniilor debyegramelor și a intensităților acestora, care depind numai de tipul materialului analizat și de structura

acestuia. Din debyegrame se pot obține cu ușurință unghiurile de difracție corespunzătoare fiecărei interferențe, precum și echidistanțele planelor reticulare. Din compararea acestor valori cu date standard se poate identifica materialul cercetat.

Distanțele dintre liniile aceluiași reflex se pot citi de pe diagrame cu ajutorul unor dispozitive de citit roentgenograme numite negatoscop sau microfotometru. Negatoscopul permite observarea filmului prin transparență și măsurarea distanțelor dintre liniile simetrice cu ajutorul unei rigle, (Fig. 5.24). Este bine să se utilizeze rigle cu ajutorul cărora se pot determina și subdiviziunile de milimetru. Negatoscopul este constituit din două plăci de sticlă, una mată plasată în partea de jos și una transparentă în partea superioară. Între aceste două sticle se așează filmul, iar dedesubt au sistem de iluminare prin tuburi fluorescente. Rigla este plasată deasupra sticlelor și este prevăzută cu un vernier. Pentru a fixa mai bine filmul pe dispozitivul de măsurare pe sticla mată se trasează o dreaptă fină paralelă cu rigla și care, la fixarea filmului, va trebui să coincidă cu mijlocul lățimii părții impresionate a diagramei.

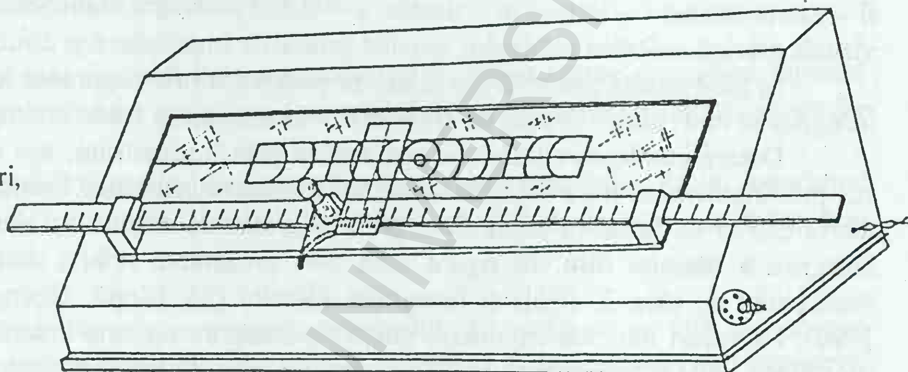


Fig. 5.24. Exemplu de negatoscop, (după, Ghergari, din Mureșan et al. 1986).

Diametrul comun al tuturor conurilor de difracție se stabilește prin înjumătățirea părții impresionate a filmului cu două înțepături de ac în jurul valorii de $2\theta = 90^{\circ}$. La așezarea filmului pe stativ cele două înțepături se plasează pe linia orizontală de pe sticlă. Citirile se execută de la stânga la dreapta din dreptul mijlocului fiecărui reflex. Datele se trec într-un tabel până în centrul filmului după care scrierea se face de jos în sus. Cele două valori similare simetrice se adună pentru a se obține distanța dintre liniile aceluiași con de difracție. Citirile se execută în milimetri și subdiviziuni de milimetru.

Microfotometrul realizează citirea automată a distanțelor dintre liniile aceluiași con de difracție, (după, Ghergari, din Mureșan et al. 1986). Aparatul conține o sursă de lumină și o celulă fotoelectrică care înregistrează cantitatea de lumină ce trece prin film. Fixarea filmului este identică cu cea de la negatoscop. La acest sistem masa este mobilă și se poate deplasa în ambele direcții. Prin deplasarea mesei paralel cu lățimea filmului se pot stabili cele două părți corespunzătoare limitelor părții impresionate. Semisuma acestor valori va corespunde cu diametrul comun al liniilor de difracție. Înregistrarea se poate executa numai pentru o jumătate din diagramă. Citirile se pot efectua cu o precizie de 0,01 mm sau 0,001 mm.

Deplasarea mesei se face manual sau automat. Fiecărui minim de pe galvanometru îi corespunde poziția unei linii de reflexie. La fiecare minim se citește poziția mesei.

Cu ajutorul galvanometrului se pot determina și intensitățile fiecărui reflex. Pentru acestea se citesc valorile maxime de pe galvanometru, precum și valorile minime situate înainte și după reflex.

Pe baza acestor determinări se poate calcula unghiul θ. Dacă se fac diferențele dintre citirile efectuate de o parte și cealaltă a centrului se obține exact valoarea 2θ în grade dacă

raza camerei este 28,648 mm. Pentru alte diametre ale camerei, valoarea unghiului θ trebuie calculată:

$$\frac{2D}{4r}\cdot 57{,}296 \text{ când reperul este situat în } \theta = 0; \quad (5.30)$$

$$90-\frac{2D}{4r}\cdot 57{,}296 \text{ ; când reperul este } \theta = 90°. \quad (5.31)$$

Dacă se cunosc unghiurile de difracţie şi lungimea de undă a radiaţiilor X se pot calcula constantele celulei structurii materialului analizat.

Intensitatea liniilor de difracţie se poate aprecia vizual sau se poate determina prin calcule. Aprecierea vizuală se poate realiza o dată cu măsurarea distanţelor dintre liniile aceluiaşi con de reflexie. Aprecierea intensităţii se poate realiza prin utilizarea a cinci gradaţii: fi – foarte intens; i – intens; m – mediu; s – slab; fs – foarte slab. Se mai pot efectua aprecieri vizuale privind calitatea reflexului, privind gradul de împrăştiere şi difuzia.

În mod practic, această apreciere se realizează prin separarea reflexelor după gradul de înnegrire în cinci clase. Gradul de apreciere al intensităţii se trece în dreptul fiecărui reflex.

Determinările cantitative se pot realiza prin fotometrare, aşa cum a fost explicat mai sus prin intermediul microfotometrului. Aceste determinări sunt foarte bune dacă reflexul este foarte clar şi nu prezintă împrăştiere şi difuzie. Aceste măsurători depind şi de capacitate de înnegrire a filmului foto. În figura 5.25 este prezentată relaţia dintre logaritmul expunerii fasciculului de raze X (lgH) şi înnegrirea filmului (S), (după, Ghergari, din Mureşan et al. 1986). La valori mici ale expunerii, curba de înnegrire nu este liniară şi are o înnegrire mică (porţiunea OA). Pe intervalul AB înnegrirea este direct proporţională cu logaritmul de iluminare. În acest domeniu, determinările de intensitate sunt cele mai reale. La intensităţi mari sensibilitatea filmului scade, aşa cum se observă din porţiunea BC a curbei. Ultima porţiune (CD) corespunde domeniului în care înnegrirea scade pe măsura creşterii iluminării.

Pentru situaţia în care liniile de difracţie nu corespund în totalitate domeniului liniar, este mai dificil de determinat intensitatea. Pentru a se determina exact intensitatea se pot executa mai multe diagrame cu timpi diferiţi de expunere. Pe aceste filme se citesc intensităţile din domeniile liniare de expunere. De asemenea, se poate realiza o singură expunere, dar se utilizează mai multe filme. Din aceste filme se utilizează porţiunile în care domeniul expunerii este liniar. Pe primul se găsesc porţiuni liniare pentru liniile cele mai slabe, iar pe ultimul film liniile cele mai puternice. Pentru evaluarea intensităţii se utilizează gradaţii de la 1 la 10, sau de la 1 la 100.

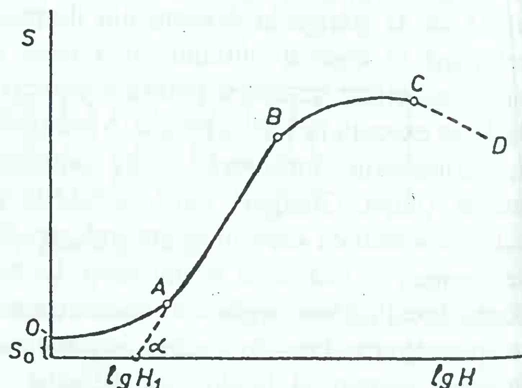


Fig. 5.25. Variaţia sensibilităţii emulsiei fotografice: relaţia dintre logaritmul expunerii (lgH) şi înnegrirea filmului (S), (după Ghergari, din Mureşan et al. 1986).

Pentru determinarea intensităţii se utilizează în mod frecvent două procedee: compararea intensităţii cu o scară a înnegririi sau metodele fotometrice, (Cullity 1978).

Determinarea intensităţii prin comparare cu o scară a înnegririi se realizează prin utilizarea unor etaloane. Etalonul se realizează din film roentgen. Filmul se expune pe bucăţi

succesive mărindu-se timpul de expunere de la 2 secunde la 300 secunde. Compararea se poate realiza la negatoscop. Diagrama este fixă, iar etalonul se mişcă pentru a găsi linia de aceeaşi înnegrire cu o porţiune de film cu o anumită expunere.

Metoda fotometrică este mult mai simplă. Citirea se realizează concomitent cu citirea poziţiilor liniilor de difracţie. Se notează valorile înregistrate pe galvanometru în mV în punctul de maximă înnegrire şi minimile, înainte şi după reflex.

Şi la aceste măsurători intervin unele erori, datorate în primul rând variaţiilor de intensitate ale sursei de lumină, dar şi granulaţiei emulsiei fotografice.

Pot fi separate două tipuri de maxime ale înnegririi reflexului. Intensitatea picului reprezintă înnegrirea maximă în zona centrală a picului, intensitatea integrală reprezintă înnegrirea obţinută prin integrarea picului pe toată suprafaţa sa. În funcţie de tipul picului se poate utiliza una din aceste valori. În cazul reflexelor ascuţite se utilizează intensitatea picului, iar la reflexe cu lăţime mare se utilizează intensitatea integrală. Înnegrirea (S) sau densitatea optică (D) se poate exprima prin următoarea formulă:

$S = D = \log 1/T$ (5.32)

unde $1/T = i/i_o$ şi este factorul de transmisie optică. Acest factor reprezintă raportul dintre intensitatea luminii transmise pe placa fotografică (i) şi intensitatea luminii incidente (i_o).

În domeniul înnegririi normale, densitatea înnegririi este proporţională cu logaritmul cantităţii de iluminare. Pe porţiunea rectilinie a curbei înnegrirea se poate exprima prin formula:

$S = \gamma \lg H - \lg H_i$, (5.33)

în care: S – înnegrirea; γ – tangenta unghiului de înclinare α faţă de abscisa domeniului rectiliniu, numită şi factor de contrast; H – cantitatea de iluminare sau expunere, egală cu produsul dintre iluminarea E şi timpul de iluminare t; $\lg H_i$ – inerţia emulsiei, care se reprezintă prin segmentul axei absciselor până la intersecţia sa cu prelungirea curbei caracteristice.

Tabelul 5.3. Identificarea datelor obţinute prin diagramă cu date standard

Nr. crt.	I	dα/n	dβ/n	I	dα/n	hkl
1	1	(4,12)	3,73	-		110β
2	3	3,74	(3,39)	4	3,70	110
3	2	(2,998)	2,718			211β
4	10	2,746	(2,489)	10	2,74	211
5	8	2,547	(2,308)	9	2,53	110
6	1	(2,432)	2,204			210β; 120β
7	6	2,234	(2,025)	3	2,23	210; 120
8	2	(2,0549	1,862			220β
9	8	1,869	(1,694)	6	1,865	220
10	10	1,725	(1,563)	8	1,720	321
11	4	1,627	(1,475)	3	1,63	211; 632
12	6	1,509	(1,367)	7	1,504	310
13	6	1,467	(1,330)	7	1,465	211
14	5	1,373	(1,217)	2	1,374	422

Plecând de la unghiurile θ corectate sau citite se poate determina distanţa reticulară „d" dintre planele reticulare după formula: $d = \lambda/2\sin\theta$. Intensitatea şi raportul $\lambda/2\sin\theta$ sunt

trecute în tabele şi constituie caracteristicile liniilor de difracţie, (după Ghergari, din Mureşan et al. 1986). Aceste caracteristici numerice sunt calculate pentru toate substanţele cristalizate şi sunt publicate în tabele speciale. După înregistrarea debyegramelor unui material se fac calculele necesare şi se compară cu datele din aceste tabele. Se selectează componentul căruia îi corespund aceste valori numerice. În tabelul 5.3 este dat un exemplu în care avem datele din tabelele standard pentru ilmenit, care se compară cu o probă analizată presupusă ilmenit.

5.4.4.2. Metoda difractometrică (Bragg-Brentano)

Analiza cu raze X a pulberilor cristaline se poate realiza prin folosirea unui montaj în care sistemul de înregistrare şi afişaj este diferit de al metodei Debye – Scherrer, (după Ghergari, din Mureşan et al. 1986). În locul filmului fotosensibil, în metoda difractometrică, intensităţile razelor difractate obţinute succesiv sunt urmărite de un detector de radiaţii care se mişcă sincron cu proba, de unde, prin intermediul unui înregistrator şi al unui sistem de afişaj cu marcare grafică, sunt redate sub forma unei difractograme.

5.4.4.2.1. Părţile componente şi principiul difractometrului

Difractometrul este constituit din:
- sursa de raze X - tuburi Roentgen cu diferiţi anticatozi;
- goniometru;
- detector Geiger-Müller de scintilaţie sau proporţional;
- înregistrator şi numărător de impulsuri.

Fasciculul de raze X monocromatice provine de la un anticatod şi este dirijat spre probă prin sistemul de fante Soller. Profilul şi dimensiunea sursei influenţează intensitatea şi lăţimea liniei de difracţie, (Cullity 1978). Înălţimea şi lăţimea picului mai este influenţată de deschiderea unghiulară a fasciculului de raze X.

Maximele de difracţie sunt înregistrate de un contor Geiger Müller sau de un detector de scintilaţie. Detectorul se deplasează pe circumferinţa cercului goniometric, astfel distanţa preparat-detector este constantă. Întotdeauna distanţa dintre detector şi preparat se păstrează. Preparatul se roteşte o dată cu detectorul, fiind acţionat de un motor sincron. Viteza detectorului este de două ori mai mare decât cea a preparatului pentru ca focarul sursei de raze X, preparatul şi focarul razelor difractate să se înscrie pe cercul de focalizare. Sursa de raze X divergentă este fixă, preparatul şi detectorul se mişcă simultan cu viteze diferite, raza cercului de focalizare variază continuu, (după Ghergari, din Mureşan et al. 1986). Întregul sistem se găseşte pe un cerc goniometric gradat cu axa verticală sau orizontală, (Fig. 5.26).

Preparatul se găseşte în centrul cercului goniometric. Pe cercul goniometrului, în dreptul diviziunii 180°, se găseşte focarul fasciculului divergent de raze X monocromatice F, produs de un tub Roentgen. Fasciculul intră într-un sistem de fante Soller S pentru divergenţă verticală şi apoi în fanta pentru divergenţă orizontală Do_1, de unde ajunge pe preparatul P, fixat pe suportul S, (Fig. 5.26).

Divergenţa axială se referă la unghiul de împrăştiere a fasciculului de raze X în planul perpendicular pe goniometru. Aceasta este limitată de fantele Soller la 2° - 3°. Acest tip de divergenţă contribuie la modificarea asimetrică a profilului reflexului. Această divergenţă se manifestă la unghiuri mici ($2\theta < 20°$) şi la unghiuri mari ($2\theta > 160°$).

Divergenţa normală reprezintă unghiul de împrăştiere a fasciculului de raze X în planul goniometrului şi este limitate de fantele Do la 0,1° - 4°. Divergenţa normală permite acoperirea probei, pe o anumită lungime, cu un fascicul de raze X. Cu cât această lungime este mai mare cu atât intensitatea razelor difractate este mai ridicată. Deoarece unghiul θ, pe

care îl face fasciculul de raze X cu proba, variază continuu în timpul înregistrării unei diagrame, lungimea probei acoperită de razele X va scădea treptat până la un unghi $\theta = 90°$. Diferitele fante pentru limitarea divergenței normale se pot folosi numai de la un anumit unghi 2θ, astfel încât fasciculul de raze X să nu depășească o anumită lungime a probei.

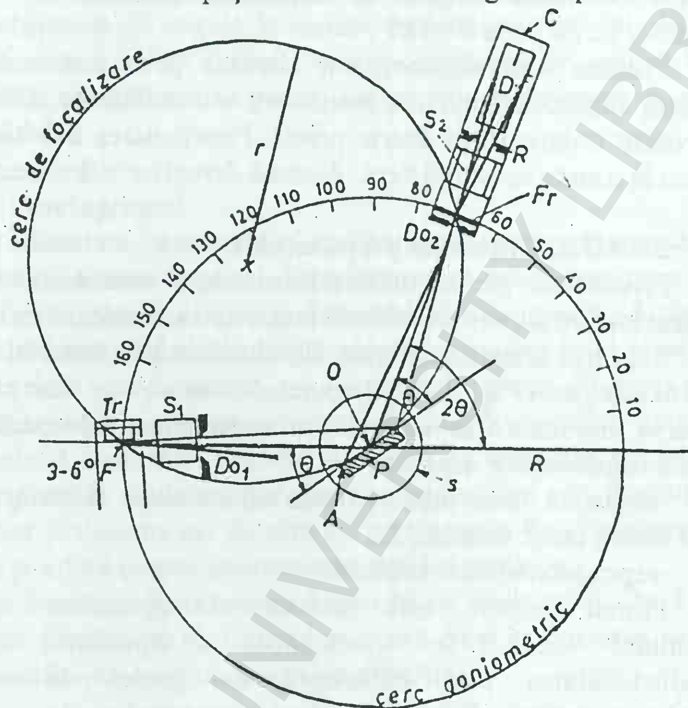


Fig. 5.26. Principiul de funcționare al difractometrului, (după Ghergari, din Mureșan et al. 1986).

Fasciculul de raze X ce cade pe preparat sub un anumit unghi θ și satisface relația lui Bragg se difractă, difracția are loc la suprafața preparatului, dar se poate produce și pe particule situate în interiorul probei, până la adâncimea la care razele X pătrund în preparat. Adâncimea de pătrundere depinde de absorbția liniară a materialului din probă (μ). Această adâncime va fi cu atât mai mare cu cât absorbția va fi mai mică.

În acord cu Ghergari, (din Mureșan et al. 1986) condițiile pentru obținerea unor difractograme de calitate sunt:

- focarul sursei de raze X să fie plasat pe cercul goniometrului;
- fasciculul de raze să treacă prin centrul tuturor fantelor;
- suprafața probei să coincidă cu axa goniometrului O.

Pentru focalizarea razelor difractate planeitatea preparatului este obligatorie, deși aceasta poate schimba profilul liniei de difracție. Dintre diferitele puncte de pe suprafața preparatului pe care cade fasciculul de raze X, numai raza din centrul acesteia se găsește exact pe cercul de focalizare. Influența planeității preparatului asupra profilului liniei de difracție are importanță numai pentru unghiuri θ mici.

Razele difractate intră într-o fantă de divergență orizontală Do_2 de unde trec printr-un filtru de raze Fr. Apoi razele trec printr-o fantă Soller S_2, apoi în fanta receptoare R, de unde pătrund în detector D. Detectorul și sistemul de fante care primesc razele difractate sunt montate pe un braț C care se mișcă de la 0 spre 180°. Lățimea fantelor receptoare influențează asupra profilului și intensității liniei de difracție. Pe măsură ce fanta se lărgește are loc o creștere a intensității, o lățire a liniei și o nivelare a cantității de radiație difractată. Din datele experimentale s-a constatat că o lărgire a fantei receptoare de 10 ori duce la o creștere a intensității de aproximativ 4 ori, (după Ghergari, din Mureșan et al. 1986). Se observă că

fasciculul de raze X (F), axa goniometrului (O) şi filtru de raze (Fr) se înscriu pe cercul de focalizare cu raza r variabilă. Din acest motiv, toate părţile ce se înscriu pe cercul de focalizare trebuie aliniate. Alinierea se poate observa în poziţia de 0 a detectorului. Alinierea incorectă determină lărgirea şi deplasarea picurilor. Se poate acoperi astfel domeniul unghiurilor cu 2θ de la 0° -165°.

Precizia unei difractograme depinde şi de sistemul mecanic al goniometrului care realizează mişcarea braţului detector cu viteze diferite, (Cullity 1978). Raportul între cele două viteze trebuie să fie foarte precis. Funcţionarea îndelungată a unui difractometru poate conduce la uzarea acestui sistem. Această dereglare influenţează profilul liniei de difracţie.

5.4.4.2.2. Obţinerea preparatului

Preparatele pentru difractometrie sunt constituite din pulberi cristaline foarte fine introduse într-un suport prin simpla tasare sau amestecare cu substanţe de cimentare.

Suportul preparatului este din aluminiu sau material plastic şi constă dintr-o cavitate cu profil circular, (Fig. 5.27). Preparatul dacă nu este bine confecţionat şi dimensionat, poate fi o sursă importantă de eroare. La confecţionarea preparatului o atenţie deosebită trebuie acordată următoarelor aspecte:

-obţinerea unor difractograme cu rezoluţie ridicată, cu maxime bine reprezentate şi care să indice exact valoarea 2θ;

-reproductibilitatea analizei.

Primul aspect este afectat de grosimea preparatului şi de netezimea suprafeţei. Reproductibilitatea este influenţată de gradul de mărunţire a probei, de omogenizarea preparatului, de gradul de orientare a cristalelor din probă, când acestea sunt lamelare sau fibroase.

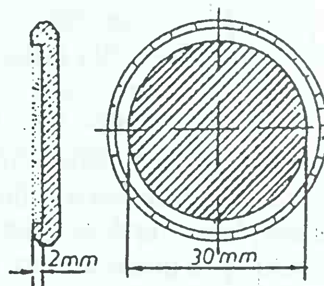


Fig. 5.27. Suport de tip circular pentru confecţionarea preparatului, (după Ghergari, din Mureşan et al. 1986).

Confecţionarea preparatului pentru analiza difractometrică necesită următoarele etape, (după Ghergari, din Mureşan et al. 1986):

- alegerea materialului pentru analiză prin detaşarea unui fragment;
- mărunţirea probei într-un mojar de agat până la granulaţia optimă;
- dacă se efectuează determinări cantitative trebuie acordată o atenţie deosebită atât alegerii fragmentului cât şi mojarării acestuia;
- grosimea optimă va depinde de capacitatea de absorbţie a materialului analizat;
- confecţionarea propriu-zisă a preparatului.

Cele mai utilizate preparate pentru analiză sunt cele neorientate. Suportul probei se aşează pe o placă de sticlă. Pentru umplerea cavităţii suportului probei se cerne materialul fin mărunţit, în aşa fel încât să se evite orientarea granulelor. Se tasează proba cu o lamă de sticlă sau metal. Dacă rămâne în continuare spaţiu liber se cerne şi se tasează din nou proba până când orificiul suportului este complet umplut. Excesul de material din suport se îndepărtează. Pentru obţinerea de probe neorientate se utilizează un liant reprezentat prin colodiu, sau un ulei vâscos.

Din materiale fibroase şi lamelare se pot obţine probe neorientate, prin amestec. înainte de mojarare, cu un material amorf care formează fragmente granulare. În acest scop se poate utiliza cu succes sticlă.

Din materiale metalice se obțin preparate prin pilire. Dacă prin această operație se produc deformări în structura materialului, atunci va trebui ca materialul pilit să fie calcinat într-un cuptor obişnuit. Dacă materialul care urmează să fie analizat se oxidează prin calcinare, atunci această operație va trebui efectuată într-un cuptor cu atmosferă inertă.

Preparatele orientate se utilizează de regulă la analiza mineralelor fibroase, lamelare sau prismatice. Aceste preparate sunt frecvent utilizate pentru obținerea de reflexe bazale foarte bune la filosilicați. Orientarea mineralelor se poate realiza prin sedimentare în mediul apos sau printr-o tasare a materialului.

5.4.4.2.3. Înregistrarea difractogramei

Razele X de la sursă sunt difractate de materialul analizat, ajung la detector unde sunt detectate şi redate prin utilizarea unui sistem de afişaj. Înregistrarea se poate face pe o bandă de hârtie pas cu pas. În acest fel se obține diagrama denumită difractogramă. Aceasta se prezintă sub forma unei curbe cu diferite vârfuri (denumite picuri), care apar în jurul valorilor unghiulare ale difracției substanței în conformitate cu relația lui Bragg. Fiecare maxim corespunde distribuției intensității radiației în jurul valorii 2θ după o curbă gaussiană. Înregistrarea pe hârtie este metoda cea mai frecvent utilizată în difracția de raze X. Difractometrele moderne sunt cuplate la un calculator, iar datele analitice pot fi păstrate în memoria calculatorului. De aici pot fi accesate ori de câte ori este nevoie. Prin compararea cu date etalon, calculatorul poate da şi soluții pentru interpretarea datelor analitice.

În unele cazuri afişarea pe bandă de hârtie poate fi însoțită de unele erori. Dacă viteza de rulare a benzii de hârtie nu este foarte bine reglată pot să apară erori în marcarea valorilor 2θ şi care produc deplasarea şi modificarea profilului liniei de difracție.

5.4.4.2.4. Factori care influențează calitatea difractogramei şi reproductibilitatea analizei

Grosimea preparatului influențează asupra intensității şi profilului liniei de difracție. Din acest motiv se alege o grosime care să permită participarea la difracție a numărului maxim de granule. Grosimea preparatului care participă la difracție este în mod obişnuit de ordinul zecimilor de milimetri, iar pentru cele cu absorbție mică poate ajunge la ordinul milimetrilor. Grosimea prea mare a preparatului în cazul substanțelor cu absorbție mică, determină deplasarea spre valori mai mici. La substanțele ce au coeficient de absorbție mare, pentru a facilita participarea la difracție a unui număr cât mai mare de granule se recurge la o mărunțire avansată a probei, (după Ghergari, din Mureşan et al. 1986). Grosimea (g) preparatului este dată de relația:

$$g \geq 3,2/\mu \cdot \rho/\rho_1 \cdot \sin\theta \qquad (5.34)$$

unde: ρ – este densitatea probei;

ρ_1 – este densitatea aparentă a prafului în preparat.

Fixarea preparatului pe masa goniometrului. După pregătire, preparatul se fixează pe masa goniometrului. Fixarea presupune centrarea şi ajustarea sa; linia de mijloc a preparatului să fie în prelungirea axei goniometrului. Aşezarea înclinată sau scoaterea probei din prelungirea axei goniometrului are aceleaşi influențe ca şi absorbția.

Gradul de mărunțire şi omogenitate a probei. Intensitatea unui reflex depinde de numărul planelor ce iau parte la difracție, număr ce depinde de absorbție şi care, la rândul ei, determină grosimea preparatului. Cu cât gradul de mărunțire este mai mare cu atât este mai mare şi numărul de granule şi plane care participă la difracție. Grosimea depinde de densitatea aparentă a substanței, de unde rezultă influența gradului de mărunțire asupra intensității

difracției. Dacă dimensiunile probei de analizat sunt prea mari, atunci pot să existe oscilații ale acului de înregistrare. Astfel, cu cât particulele substanței sunt mai mari, cu atât abaterea intensității de la valoarea medie este mare. Dimensiunea particulelor depinde şi de gradul de absorbție a materialului analizat. Pe măsură ce creşte absorbția, gradul de mărunțire are importanță din ce în ce mai mare asupra profilului liniei de difracție.

Gradul de mărunțire al probei influențează de asemenea limita de detectare a mineralelor prezente în cantități mici. Această influență se manifestă mai ales la asociații de minerale care au pe lângă granulație neuniformă şi distribuție neomogenă.

Omogenizarea probei se realizează prin mărunțire avansată, asigurându-se în felul acesta şi reproductibilitatea probei. Mojararea avansată a probei nu este indicată, deoarece se pierde din intensitatea picurilor. Granulația optimă a materialului folosit în analiza de difracție este de 1-5 microni. Omogenitatea preparatului se impune numai în cazul agregatelor minerale polifazice şi se reflectă la repartiția uniformă a fragmentelor de minerale în cadrul probei supusă analizei cu raze X. Dacă proba nu este omogenă atunci există posibilitatea să afecteze reproductibilitatea analizei. Această problemă se rezolvă printr-o mărunțire corespunzătoare, care conduce la omogenizarea probei.

Diferența de absorbție a componenților dintr-un amestec poate să influențeze valoarea intensității picurilor dintr-o difractogramă. Dacă doi componenți prezenți în aceeaşi cantitate vor avea absorbții diferite atunci vor avea intensități diferite ale liniilor de difracție.

Orientarea componenților lamelari, prismatici şi aciculari. La confecționarea preparatelor destinate difractometriei, o atenție deosebită trebuie să se acorde posibilității de orientare nedorită a fragmentelor minerale negranulare, (după Ghergari, din Mureşan et al. 1986). Tendința de orientare a mineralelor izometrice (cu clivaj perfect) sau a celor lamelare sau aciculare, în procesul de umplere şi tasare a probei este atât de mare încât obținerea unor preparate neorientate este o adevărată problemă. Orientarea mineralelor lamelare sau aciculare duce la reducerea intensității sau chiar la dispariția unor linii de difracție, care provin de pe plane perpendiculare pe lamelă sau pe alungirea fibrei.

Suprafața preparatului trebuie să fie uniformă şi tasată pentru a se obține o rezoluție foarte bună a difractogramei. În cazul în care suprafața nu este netezită, pot să apară fenomene de absorbție care să contribuie la modificarea intensității liniilor de difracție.

5.4.4.2.5. Prelucrarea diagramei

Diagramele obținute stau la baza tuturor interpretărilor roentgenografice sau roentgeno-structurale. După Ghergari, (din Mureşan et al. 1986) în funcție de scopul urmărit se apelează la:

- identificarea mineralelor pe baza spectrelor de difracție de raze X, stabilirea compoziției unor amestecuri, determinări cantitative de minerale.
- interpretările roentgeno – structurale ce constau în calcularea constantelor reticulare, stabilirea tipului de rețea şi a poziției particulelor în structura cristalină.

Datele primare ce pot fi extrase dintr-o diagramă sunt unghiurile θ la care s-au produs interferențe pozitive şi intensitatea (I) a fiecărei linii de difracție. Unghiurile θ la care se produc interferențe pozitive sunt caracteristice fiecărei substanțe cristalizate, şi depind de distanțele interplanare ale structurii cristaline respective. Pe difractograme sunt trecute o serie de gradații care dau exact valoarea unghiulară de pe goniometru.

5.4.4.2.6. Citirea difractogramei

Difractograma este o bandă de hârtie pe care se află trasată o curbă a intensității

radiației X difractate pentru un anumit interval 2θ și gradația corespunzătoare valorii unghiurilor de pe goniometru, (Fig. 5.28).

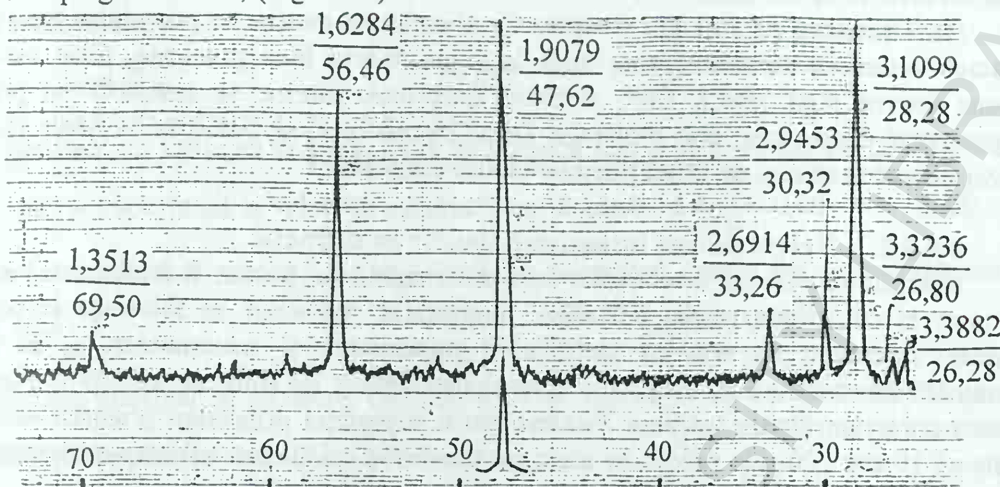


Fig. 5.28. Difractograma blendei (ZnS).

Citirea difractogramei presupune stabilirea unghiurilor θ la care apar picurile de difracție. Se marchează printr-o liniuță toate picurile de pe difractogramă. Se acordă o atenție deosebită picurilor mici pentru a nu marca drept reflexe oscilațiile aparținătoare fondului de radiații. Se citește valoarea unghiulară a fiecărui pic cu o precizie de 0,02°. Citirea se poate realiza cu o riglă gradată sau se poate nota valoarea unghiului de la goniometru. Pentru fiecare valoare a unghiului θ se scot din tabele valorile „d" corespunzătoare, (Tabelul 5.4).

Tabel 5.4. Relația dintre unghiul θ și distanțele reticulare „d"

θ	d	θ	d	θ	d	θ	d
26,26	3,3907	28,64	3.1141	30,34	2,9434	47,66	1,9064
26,28	3,3882	28,66	3,1120	33,24	2,6929	56,42	1.6294
26,30	3,3857	28,68	3,1099	33,26	2,6914	56,44	1.6289
26.78	3.3261	28.70	3.1078	33,28	2,6898	56,46	1.6284
26,80	3,3236	28,72	3.1056	47,56	1,9102	56,48	1,6278
26,82	3,3212	28,74	3,1035	47,58	1,9094	56.50	1.6273
28,58	3,1205	28,76	3.1014	47,60	1,9087	69,48	1.3516
28,60	3,1184	30,30	2,9472	47,62	1,9079	69,50	1.3513
28,62	3,1163	30,32	2,9453	47,64	1,9072	69,52	1,3509

Din diagrama din figura 5.28 fiecărui unghi θ îi corespunde o anumită valoare „d" care este trecută și în diagramă. De exemplu valorii unghiului θ = 28,68° îi corespunde valoarea d = 3,1099, (Tabelul 5.4).

Înregistrarea difractogramei se realizează uneori cu erori. Aceste erori depind de raportul dintre viteza de rulare a hârtiei și viteza unghiulară a goniometrului. La aceeași viteză de rulare a hârtiei maximul picului se deplasează spre unghiuri mici, iar profilul său se lărgește pe măsura creșterii vitezei de rotire a goniometrului.

Eliminarea erorilor de înregistrare se poate realiza prin mai multe procedee:

A). Folosirea unui etalon intern. În locul probei se montează o plăcuță de aluminiu care dă două reflexe puternice, la valori 2θ foarte bine cunoscute. De asemenea, siliciul dă un

reflex foarte puternic la $2\theta = 28{,}466°$. Dacă apar diferenţe şi nu se poate regla difractometrul, atunci corecţia se aplică reflexelor, la citirea acestora.

B). Utilizarea de etaloane interne. Ca şi etaloane interne se pot utiliza substanţe care au număr redus de reflexe şi care apar la valori foarte bine precizate. Cele mai utilizate etaloane interne sunt: NaCl, CaF_2 şi SiO_2. Etaloanele interne se amestecă cu proba şi se omogenizează foarte bine prin mojarare. După înregistrare, se pot corecta liniile materialului analizat deoarece se cunosc exact poziţiile liniilor etaloanelor.

5.4.4.2.7. Determinarea intensităţii liniilor de difracţie

Intensitatea diferită a reflexelor este determinată de poziţia şi felul atomilor şi ionilor care intră în constituţia reţelei cristaline. Intensitatea reflexelor se foloseşte la compararea spectrelor roentgen în vederea identificării mineralelor şi materialelor, şi în special a determinării lor cantitative. Cantitativ intensitatea liniilor de difracţie se poate exprima prin valoarea corespunzătoare înălţimii maxime sau a suprafeţei reflexelor. Valorile maxime sunt egalate cu 10 sau 100 şi în funcţie de acest pic maxim se calculează valoarea celorlalte.

Determinarea intensităţii relative se poate realiza prin măsurarea înălţimii picului (h), prin numărul de impulsuri nete provenite de la contor (n_n), sau prin înregistrările automate (n_{np}) efectuate în timpul înregistrării difractogramei, (după Ghergari, Mureşan et al. 1986).

În primul caz, h este diferenţa între înălţimea picului măsurată de la linia de zero şi înălţimea liniei de fond. Această valoare se poate obţine direct în milimetri, prin măsurare directă de la linia de fond la vârful picului, (Fig. 5.29).

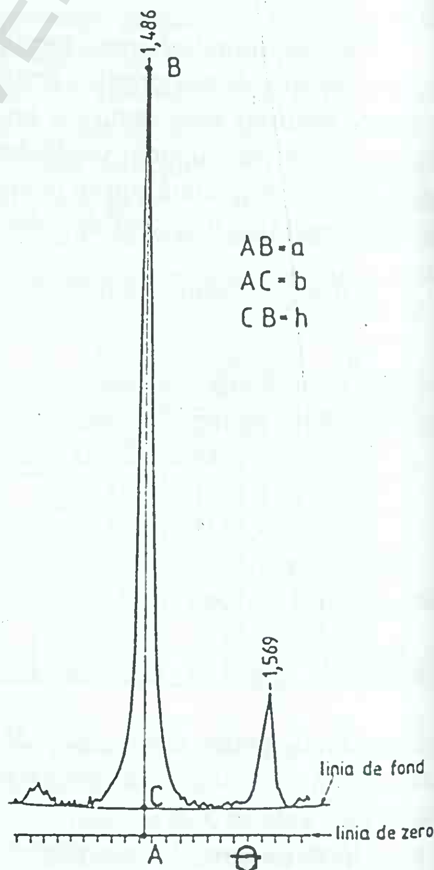


Fig. 5.29. Măsurarea înălţimii picului h = a – b (după Ghergari, din Mureşan et al. 1986).

Numărul net de impulsuri n_n se calculează după formula:

$$n_n = n_b - \frac{n_{a1} + n_{a2}}{2} \quad (5.35)$$, unde:

n_b = numărul de impulsuri înregistrat pentru un pic la un interval bine definit de 2θ;

n_{a1} şi n_{a2} - corespund numărului de impulsuri înregistrate pentru fond înainte şi după pic.

Această ultimă formulă se aplică şi pentru impulsurile înregistrate. Intensitatea relativă a picului (I') (după Ghergari, Mureşan et al. 1986) se poate calcula pe baza valorilor înălţimii unui pic (h_i) raportate la valoarea maximă (h_{max}), prin formula:

$$I' = \frac{h_i}{h_{max}} \cdot 100 \quad (5.36)$$

sau dacă se folosesc numărul de impulsuri, după formula:

$$I' = \frac{n_{ni}}{n_{n\,max}} \cdot 100 \quad (5.37)$$

Calculul intensității relative se poate efectua și în alt mod. Se determină valorile b_i și a_i pentru fiecare pic prin măsurare cu rigla sau cu hârtie milimetrică. Intensitatea relativă se calculează cu formula:

$$i_i = \frac{\lg b_i}{a_i} \quad (5.38)$$

Logaritmul cu valoarea cea mai mare se notează i_{max} și se egalează cu 10 sau 100, iar restul valorilor se raportează la valoarea maximă după formula: $I = \frac{\lg i_i}{\lg i} \cdot 100$ (5.39)

Dacă se utilizează numărul de impulsuri, se calculează pentru fiecare pic intensitățile relative: $i_i = \frac{\lg n_{bi}}{n_{ai}}$ (5.40)

Valoarea maximă se notează cu i_{nmax} care se egalează cu 10 sau 100, la care se raportează celelalte picuri după: $I = \frac{\lg i_{ni}}{\lg i_{nmax}} \cdot 100$ (5.41)

Intensitatea relativă integrală se determină după suprafața picului, (după Ghergari, Mureșan et al. 1986). Suprafața picurilor se poate obține prin integrare sau planimetrare. Calculul intensității integrale relative se poate realiza după formula:

$$I_t = \frac{S_{ti}}{S_{t\max}} \cdot 100 \quad (5.42)$$

În loc de suprafață, la calculul intensității relative integrale se poate utiliza masa hârtiei ocupate de pic sau numărul net de impulsuri înregistrate în zona picului, fără impulsurile corespunzătoare fondului. Intensitatea integrală se folosește în mod obișnuit pentru evaluări cantitative cu standard intern.

Calculul intensității integrale este o problemă complicată deoarece intervin foarte multe variabile. Calculul intensității integrale depinde de o serie de factori fizici și geometrici, (după Ghergari, Mureșan et al. 1986). Principalii factori de care depinde intensitatea difracției sunt următorii:

- factorul de polarizare;
- factorul de structură;
- factorul de multiplicare;
- factorul Lorentz;
- factorul de absorbție;
- factorul de temperatură.

Calculul intensității integrale pentru metoda Debye – Scherrer se face cu ajutorul relației:

$$I_t = K \frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta \cdot \cos\theta} F^2 \cdot P.A.T \quad (5.43)$$

în care:

I_t – intensitatea integrală;
F – factorul de structură;
P – factorul de multiplicare;
θ – unghiul Bragg;
$K = \frac{I_0 N^2 e^4 V}{m^2 c^4}$ - factorul de proporționalitate;

A – factorul de absorbție;
T – factorul de temperatură.

5.4.4.2.8. Aplicații ale analizei prin difracție de raze X

Difracția de raze X este utilizată în determinarea și studiul materialelor și mineralelor. Recunoașterea unui component natural și artificial pe baza difracției de raze X implică o analiză care să permită identificarea unei entități structurale cu o anumită compoziție chimică. Identificarea fazelor se face căutând asemănări ale spectrului de difracție ale probei analizate sau a unei părți din acesta cu spectrele de difracție ale fazelor standard.

Deoarece fiecare tip de structură se caracterizează prin valori „d" și intensități bine determinate, spectrele de raze X constituie o metodă de identificare a mineralelor. Datorită dependenței dintre intensitatea unei linii de difracție și cantitatea de mineral din probă, această relație se poate utiliza la analiza cantitativă. Analizele de difracție de raze X se utilizează la determinarea structurii cristaline prin măsurători asupra dimensiunilor rețelei cristaline. Difracția de raze X este de asemenea utilizată pentru studierea imperfecțiunilor rețelei cristaline, a mărimii și a formei distorsiunilor din interiorul lor. În metalurgie, cele mai importante aplicații ale difracției de raze X au ca obiect studierea imperfecțiunilor rețelei cristaline și identificarea fazelor din aliaje.

Aliajele formează soluții solide în care atomii sunt distribuiți la întâmplare față de nodurile rețelei cristaline primare. Aceste structuri se pot deforma prin alunecare sau maclare în timpul deformărilor plastice.

Cunoscând variațiile parametrilor de rețea față de valorile de echilibru pentru o fază dată, se pot calcula deformațiile corespunzătoare acestor variații, iar în cazul în care se cunosc constantele elastice, se pot determina tensiunile mecanice în volumul de probă. Distorsionarea rețelei cristaline produce o distribuție neuniformă a deformațiilor, care va genera domenii de mică împrăștiere neuniformă. Aceste domenii vor cauza lărgirea picurilor pentru fasciculele difractate, care pot fi măsurate și utilizate la determinarea parametrilor rețelei deformate. Tensiunile interne sau cele de suprafață pot fi determinate prin măsurarea schimbărilor induse în parametri de rețea.

Difracția de raze X poate fi utilizată și la studierea efectului deformării plastice asupra distribuției orientării grăunților. Acest efect poate fi observat din măsurători ale puterii de împrăștiere pentru fiecare familie de plane cristaline și prin trasarea grafică a distribuției polilor față de axele de deformație.

5.4.4.2.8.1. Analiza calitativă de fază se bazează pe compararea valorilor „d" obținute pentru proba analizată cu cele standard din literatură. Pentru comparare se folosesc datele de raze X cuprinse în lucrările lui Miheev sau în cartotecile ASTM (American Society for Testing Minerals). Fișa roentgenografică a unui mineral după Miheev, în care sunt prezentate condițiile de lucru (anticotodul, filtrul, tensiunea și intensitatea curentului) este prezentată în figura 5.30.

De asemenea, pe fișă sunt trecute sistemul de cristalizare, grupa spațială și constantele reticulare. Intensitatea I, indicii fețelor (hkl) și distanțele reticulare „d" sunt trecute în coloanele tabelului.

Pentru identificarea componenților, pe baza spectrelor de raze X prelucrate și calculate, se utilizează tabele de identificare care cuprind pentru fiecare mineral și component chimic primele 3-5 linii principale și intensitățile lor.

77. Sfalerit = ZnS

Cu=anticatod, Ni=filtru, D=143,00 mm, Grupa cristalină: T^2_d=F43m, a=5,410±0,003

Nr	hkl	I	d_α/n	d_β/n	Nr	hkl	I	d_α/n	d_β/n
1	111β	4	(3,458)	3,120	14	422β	1	(1,226)	1,106
2	?	1	3,168		15	420	1	1,215	
3	111	10	3,116		16	511β	1	(1,156)	1,043
4	200	2	2,706		17	422	5	1,104	
5	220β	4	(2,115)	1,909	18	511	3	1,045	
6	220	9	1,908		19	531β	1	(1,014)	0,915
7	311β	3	(1,805)	1,629	20	440	2	0,960	
8	311	8	1,630		21	620β	1	(0,949)	0,856
9	222	1	1,560		22	$531\alpha_1$	3	0,917	
10	400β	1	(1,496)	1,350	23	$531\alpha_2$	1	0,916	
11	331β	2	(1,372)	1,238	24	$620\alpha_1$	1	0,858	
12	400	2	1,350		25	$620\alpha_2$	1	0,857	
13	331	4	1,245						

Fig. 5.30. Fişa röentgenografică a sfaleritlui (ZnS) după Miheev 1966.

Cartoteca ASTM, (Fig. 5.31) este prevăzută cu următoarele rubrici:

1. În partea dreaptă, sus, formula şi denumirea mineralului;
2. În partea dreaptă, sub rubrica 1, sunt trecute în ordine valorile d(Å), I şi hkl;
3. Principalele valori „d" (3), iar ultima cea mai mare valoare „d";
4. Sub fiecare valoare „d" sunt trecute intensităţile corespunzătoare;
5. Condiţii de lucru;
6. Caracteristicile structurale ale mineralului;
7. Date optice;
8. Analiza chimică a mineralului.

2-0714 MAJOR CORRECTION

2239 d 2-0699	2.95	1.85	1.81	2.95	(Ca,Mn)CO3	(Ca,Mn)CO3
I/I1 2-0714	100	80	70	100	Calcium, Manganese Carbonate	Manganoan Calcite (Manganocalcite)

Rad. λ Filter
Dia. Cut off Coll.
I/I1 d corr. abs.?
Ref. Krieger, Am. Min., 15, 28 (1930)

Sys. Hexagonal S.G.
a0 b0 c0 A C
α β γ Z
Ref. Dx

ε α 1.534 nω β 1.7211 γ Sign −
2V D 3.143 mp Color
Ref.

Analysis: Intermediate between
MnCO3 42.17 % Rhodochrosite and Calcite
CaCO3 56.31
MgCO3 1.71
FeCO3 0.08
Insol. 0.25
From Sparta, North Carolina

d Å	I/I1	hkl	d Å	I/I1	hkl
2.95	100	104	1.12	40	
2.40	30	110	1.01	50	
2.24	50	113	0.980	20	
2.04	40	202	.960	10	
1.85	80	018	.938	20	
1.81	70	116	.918	10	
1.54	40	122	.869	5	
1.48	40	214	.829	5	
1.40	40	300			
1.37	5	0.0.12			
1.30	10	Indexed			
1.25	30	by LGB using a=4.85, c=16.6			
1.22	5				
1.19	10				
1.14	20				

Fig. 5.31. Cartoteca A.S.T.M. pentru manganocalcit.

În aceste tabele reflexele sunt trecute în ordine descrescătoare a intensităţilor şi ale valorilor „d". Tabele Miheev (Tabelul 5.5) cuprind pentru identificarea fiecărui mineral 5 linii

„d“ şi intensităţile lor. Fiecare valoare „d“ este urmată de intensitatea acestuia. În penultima coloană este trecută denumirea mineralului şi formula chimică. În ultima coloană este trecut un număr care reprezintă numărul fişei cu toate datele roentgenometrice ale mineralului respectiv. Deoarece în aceste tabele mineralele sunt aşezate în ordinea descrescătoare a lui „d“, atunci acestea apar de câte 5 ori fiecare.

Tabelul 5.5. Porţiune din tabelul Miheev care corespunde fişelor anterioare

d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	Mineralul	Fişa
3,34	10	1,813	9	1,539	9	1,372	9	1,380	8	Cuarţ	256
3,120	6	1,438	10	1,047	9	2,710	8	1,503	8	Tremolit	789
3,119	10	1,622	10	2,404	9	1,555	8	1,302	8	Piroluzit	264
3,118	10	1,388	10	3,452	8	1,335	8	1,526	6	Talc	799a
3,116	10	1,908	9	1,630	8	1,104	5	1,245	4	Sfalerit	77
3,115	7	3,234	10	4,221	6	2,200	6	2,033	6	Atelestit	617
3,115	9	2,885	9	2,152	8	2,130	8	2,197	7	Monazit	561
3,110	10	9.3	7	1,52	7	4,60	6	2,48	6	Steatit	801
3,11	10	2,80	8	1,68	8	1,87	7	1,99	6	Litargit	240
3,108	10	6,056	9	1,843	8	1,997	7	3,715	6	Arsenobismit	615
2,948	10	1,850	8	1,808	7	2,235	5	2,038	4	Manganocalcit	422

După identificare, pe tabele urmează compararea componentului cu fişa Miheev sau cartoteca ASTM. Identificarea componenţilor urmăreşte stabilirea corespondenţei dintre valorile „d“ şi I ale substanţei analizate şi cele standard. În cazul analizei unui monocomponent sau a unui monomineral, toate liniile de difracţie trebuie să corespundă atât ca valoare cât şi ca intensitate cu valorile standard ale mineralului sau componentului respectiv. În cazul în care avem amestecuri de componenţi, intensităţile scad şi depind de concentraţiile în amestecul respectiv. Liniile foarte slabe sunt sub linia de detecţie a metodei. În această situaţie trebuie să se ţină cont de reducerea intensităţii liniilor de difracţie. În această situaţie identificarea componenţilor, pe baza roentgenogramelor, se poate realiza prin interpretarea corectă a situaţiei şi depinde în mare măsură de experienţa analistului. Pentru interpretare se pot utiliza şi alte informaţii.

Pentru identificare se aleg principalele linii de difracţie în funcţie de tipul de tabele. Acestea se aşează după ordinea descrescătoare a intensităţilor. Se pleacă de la linia cea mai intensă şi se urmăresc toţi componenţii care au în prima coloană valori corespunzătoare cu ± 0,05. Stabilirea acestui interval depinde şi de eroarea de determinare şi de experienţa analistului. Această eroare este mult mai mare la valori mici ale unghiului 2θ. În intervalul stabilit se pot găsi mai multe minerale sau componenţi. Se alege acel component la care corespund toate liniile de difracţie şi inclusiv intensităţile. Pentru difractograma din figura 5.28 ordinea reflexelor în ordinea descrescătoare a intensităţilor este următoarea: 3,1099, 1,9079. 1,6284, 2,9453, 2,6914, 1,3513, 3,3882, 3,3236. Prin comparare cu tabelul 5.5 se observă că pic-urile 3,1099, 1,9079. 1,6284, corespund sfaleritului (blendei). Pentru acest component se alege fişa Miheev nr. 77, (Fig. 5.30) şi se extrag din diagramă toate valorile corespunzătoare pentru acest component, care sunt următoarele: 3,3882, 3,1099, 2,6914, 1,9079. 1,6284, 1,3513. După selectarea datelor corespunzătoare acestui component au mai rămas 2 linii de difracţie 3,3236, 2,9453, care corespund altui mineral şi trebuie selectate şi comparate din nou cu tabelele, la fel cum s-a procedat cu componentul principal. Aceste picuri corespund unor impurităţi, care apar în proba examinată. Din compararea cu tabelul 5.5 rezultă că acestea corespund cuarţului (3,3236) şi manganocalcitului (2,9453).

Identificarea mineralelor din amestecuri prezintă unele probleme pe care trebuie să le avem în vedere la extragerea datelor din tabele şi fişele ASTM şi Miheev. În cazul în care un amestec este constituit dintr-un mineral principal şi impurităţi, liniile impurităţilor nu sunt incluse între primele cinci linii principale şi nu sunt probleme la compararea liniilor principale. Impurităţile prezente în asemenea probe se identifică greu şi va trebui să ţinem cont de alte determinări şi de parageneză pentru a le identifica.

În cazul în care amestecul este constituit din mai multe minerale prezente în cantităţi aproximativ egale, determinările sunt mult mai dificile. Primele cinci linii extrase pot să corespundă la minerale diferite. Aceste picuri principale ar putea reprezenta fiecare un pic cu intensitatea de 10. În această situaţie va trebui să separăm şi alte linii principale pe care să le adăugăm la primele. Din totalul acestor linii vor trebui extrase cel puţin cinci, care să corespundă unui mineral din tabel. Din tabel se poate extrage numărul fişei şi se compară datele din fişă cu cele din diagramă până la selectarea tuturor liniilor acelui component. După aceasta se trece la selectarea celorlalţi componenţi.

Pe parcursul efectuării determinărilor pot să apară unele neconcordanţe în special din calculul nu foarte exact al intensităţilor liniilor de difracţie. De foarte multe ori intensităţile calculate pentru reflexele din diagrame nu corespund cu cele din tabele şi fişe. În acest caz, va trebui mărit numărul de reflexe selectate pentru compararea cu datele din tabele. În lipsa unor etaloane interne pot să apară diferenţe în calculul valorilor „d". Cum în foarte multe probe minerale poate să apară cuarţ, se pot efectua corecţii pe baza reflexelor cuarţului.

5.4.4.2.8.2. Analiza cantitativă

Metodica analizei cantitative se bazează pe variaţia intensităţii liniilor de difracţie în funcţie de concentraţia mineralului în probă, (Becherescu et al. 1977). Aceste determinări nu se pot efectua decât pe minerale cristalizate. Pentru determinarea cantitativă se poate utiliza un etalon cu compoziţie cunoscută (Ce%). Pentru determinări se alege un pic intens şi constant care să nu fie afectat de modul de înregistrare şi de efectul de matrice. Înregistrarea se realizează pentru picul aflat atât la etalon cât şi la proba de analizat, în aceleaşi condiţii analitice. Se înregistrează etalonul în domeniul 2θ selectat pentru etalon şi probă. Conţinutul de mineral din probă Cp% este:

$$Cp = \frac{Ce \cdot Ip}{Ic} \qquad (5.44)$$

în care: Ip este intensitatea probei şi Ic este intensitatea etalonului.

Pentru determinări cantitative se pot utiliza curbele de etalonare obţinute prin înregistrări de etaloane ce au conţinuturi variabile. Se înregistrează în domeniul 2θ selectat pentru analiză setul de etaloane cu compoziţie cuprinsă între 0 – 100%. Diluţia etalonului se realizează cu materiale care nu modifică profilul liniei de difracţie. În mod obişnuit se utilizează materiale amorfe (sticla de silice). Se determină intensităţile picului reflexului selectat de la etalon. Se trasează curba de etalonare în funcţie de conţinut şi intensitatea picului principal. Se trece concentraţia pe abscisă şi intensitatea pe ordonată. După construcţia diagramei de etalonare se înregistrează proba în aceleaşi condiţii şi în acelaşi domeniu 2θ. Se determină intensitatea picului selectat din probă, se introduce în diagramă, (Fig. 5.32) şi se obţine concentraţia în mineral. Pentru determinarea compoziţiei chimice a unor amestecuri izomorfe se pot utiliza parametrii celulei elementare. Un astfel de amestec este compoziţia izomorfă dintre sfalerit şi pirotină.

Pentru determinări se foloseşte o curbă de compoziţie care, în cazul amintit mai sus este $a_0 = f(c)$, în care „c" este concentraţia, iar a_0 este parametrul reticular al mineralelor din

sistemul cubic. Pentru amestecuri izomorfe concentrația se exprimă în procente de greutate sau moleculare ale mineralelor.

5.4.4.2.8.3. Analiza structurală

Determinările structurale sunt foarte importante în domeniul mineralogiei. Prin determinările structurale se pot efectua determinări ale parametrilor celulei elementare a, b, c şi a unghiurilor α, β, γ, pe baza cărora se poate determina grupa spațială, (Cullity 1978). În domeniul mineralogiei se determină în mod frecvent parametri celulei elementare, necesari la caracterizarea structurală a mineralelor. Analizele structurale se pot utiliza şi la determinarea compoziției chimice a unor amestecuri izomorfe.

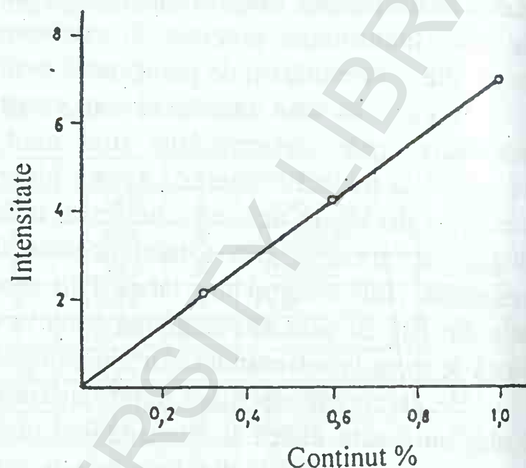


Fig. 5.32. Curbă de etalonare Intensitate – Conținut pentru determinări cantitative.

Determinarea parametrilor celulei elementare. Pentru calculul parametrilor celulei elementare se utilizează metoda pătratelor. Formulele sunt prezentate în tabelul nr. 5.6. În aceste formule intră numeroase date: parametrii celulei elementare (a, b, c), unghiurile (α, β, γ), indicii fețelor (hkl) şi distanțele „d" dintre planele reticulare. Se observă din examinarea acestui tabel că numărul necunoscutelor creşte de la sistemul cubic la sistemul triclinic. Din difractograme se pot utiliza unghiurile θ pe baza cărora se pot extrage distanțele „d" dintre planele reticulare, conform relației lui Bragg. Pentru calculul constantelor reticulare este necesar să se determine planele (hkl) pe care s-au produs reflexele, operație numită indexarea spectrelor de difracție.

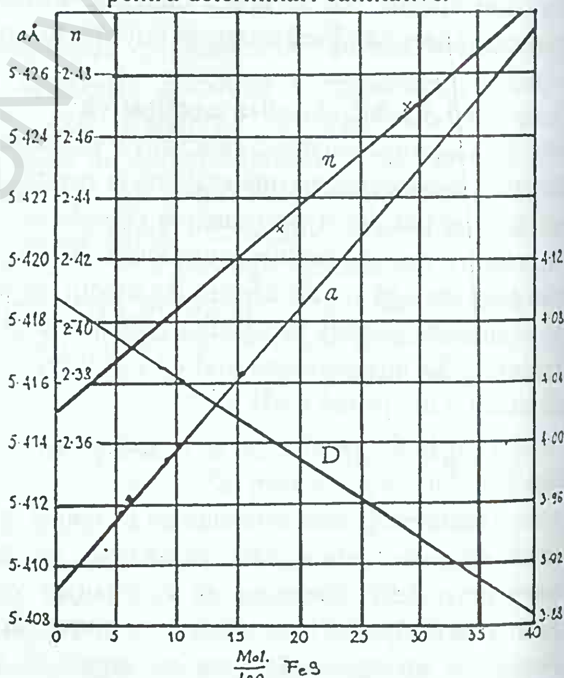


Fig. 5.33. Variația conținutului de FeS din amestecul izomorf ZnS-FeS în raport cu parametrul reticular al sfaleritului (ZnFe)S, (după Skinner et al. 1959, din Deer 1965).

Indexarea spectrelor de difracție. Pentru a efectua această operație trebuie să fie separate reflexele d_{α} de d_{β}. Se identifică reflexele mineralului pentru care urmează să se facă determinările prin compararea cu spectre standard. În continuare urmează operația de indexare a reflexelor care se realizează în modul următor:

1) Planele reticulare se pot stabili prin comparare cu valorile standard indexate. Această operație se aplică doar mineralelor cunoscute, care nu prezintă izomorfism, nu au impurități şi care au o compoziție chimică stabilă şi bine determinată.

2) Indexarea propriu-zisă se realizează pentru minerale necunoscute. Această metodă

se poate aplica şi pentru mineralele cunoscute, a căror linii de difracţie nu corespund cu cele standard. În această situaţie sunt mineralele izomorfe.

Operaţia de indexare se face prin mai multe metode, (Becherescu et al. 1977):

- metoda grafică;
- metoda analitică;
- metoda reţelei inverse.

Aceste operaţii sunt foarte complicate. Alegerea greşită a indicilor poate conduce la determinări nereale a parametrilor celulei elementare şi la stabilirea altor structuri.

Tabelul 5.6. Formulele pentru calculul celulei elementare pentru cele 7 sisteme cristalografice

Nr. crt.	Sistemul cristalografic	Formulele
1	Cubic	$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$
2	Tetragonal	$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}$
3	Rombic	$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}$
4	Hexagonal	$\frac{1}{d^2}=\frac{3}{4}\cdot\frac{h^2+hk+k}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}$
5	Trigonal	$\frac{1}{d^2}=\frac{(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha+2(hk+kl+hl)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)}{a^2(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)}$
6	Monoclinic	$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a^2\sin^2\beta}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2\sin^2\beta}-\frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta}$
7	Triclinic	$\frac{1}{d^2}=\frac{1}{v^2}s_{11}h^2+s_{22}k^2+s_{33}l^2+s_{12}hk+s_{23}kl+s_{13}hl$

$s_{11}=b^2c^2\sin^2\alpha$; $s_{12}=abc^2(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)$; s13=ab2c(cosγcosα-cosβ); $s_{22}=a^2c^2\sin^2\beta$; $s_{23}=a^2bc(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)$; $s_{33}=a^2b^2\sin^2\gamma$.

Modul de indexare al liniilor de difracţie ale structurilor depinde de sistemul cristalografic al fazelor analizate. Se utilizează din ce în ce mai mult sistemele grafice de indexare. Precizia rezultatelor este de acelaşi ordin de mărime atinsă la metoda cristalului rotit. Utilizarea calculatorului de proces şi a unor programe speciale poate realiza cu uşurinţă indexarea spectrelor de difracţie. Pe baza spectrelor de difracţie indexate se pot calcula parametrii celulei elementare.

5.4.4.2.8.4. Determinarea tensiunilor în materiale metalice prin difracţie de radiaţii X

Difracţia radiaţiilor X reprezintă un mijloc de determinare a deformaţiilor elastice din care se pot deduce apoi tensiunile reale sau reziduale de suprafaţă prin metode nedistructive, (Luca et al. 1985). Efectul apariţiei tensiunilor reziduale are două cauze posibile. În primul rând apariţia unei asimetrii în distribuţia deformaţiilor. A doua cauză este apariţia defectelor în timpul deformării. De asemenea, difuzia hidrogenului în oţeluri poate produce tensiuni reziduale în aceste materiale. În metalele cu reţeaua cubică cu feţe centrate (CFC), defectele cauzează asimetrii şi deplasări ale distribuţiei intensităţilor de difracţie; efectul este mai mic la

materialele cu rețeaua CFC, iar în cazul materialelor cu rețeaua hexagonal compactă este prezentă doar o lărgire simetrică a acestei distribuții. Determinând d_{ohkl} și d_{hkl} pentru materialul nedeformat, respectiv, tensionat și cunoscând constantele elastice de material (E-modulul lui Young și ν - coeficientul Poisson) se poate calcula valoarea tensiunii care a produs deformația. Fiecare cristal din proba analizată, ca parte a unui ansamblu policristalin, este considerat a avea o orientare pur haotică în probă. Deci plane cristaline cu aceiași indici hkl pot avea orice orientare în probă. Dacă o tensiune este prezentă la suprafața probei, distanța interplanară va fi mărită la familiile de plane cu normala orientată în direcția în care acționează tensiunea, (Fig. 5.34).

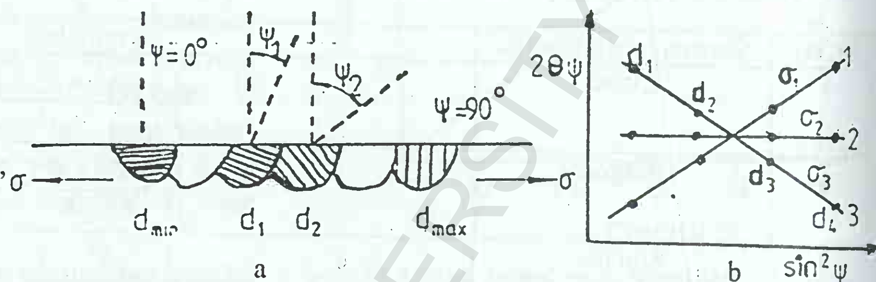


Fig. 5.34. Variația spațierii interplanare d în raport cu direcția tensiunii σ (a) și dependența 2θ de $\sin^2\psi$ (b), (din Pumnea et al. 1988).

Prin urmare, difracția de raze X pe aceste familii de plane va furniza valori maxime ale intensităților la unghiuri diferite de unghiurile corespunzătoare acelorași familii de plane, orientate însă după alte direcții. Din legea lui Bragg: $2d \sin\theta = n\lambda$ rezultă clar că variația lui θ presupune variația lui d pentru o aceeași lungime de undă caracteristică λ utilizată.

Explicând pe d în funcție de θ, diferențiind și apoi împărțind membru cu membru, noua relație, cu relația originală se obține:

$$\Delta d/d = -\,ctg\,\theta\Delta\theta \qquad (5.45)$$

Întrucât Δd/d este deformația relativă, tensiunea σ se poate obține din legea Hooke pentru o deformație liniară:

$$\sigma = E(\Delta d/d) = -\,E\,ctg\,\theta\Delta\theta \qquad (5.46)$$

Pentru tensiunile de suprafață în direcția x trebuie ținut seama de coeficientul Poisson, utilizând relația:

$$\sigma = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot ctg\theta_0 \cdot \frac{\pi}{180} \cdot \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2\psi)} = K \cdot \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2\psi)}, \qquad (5.47)$$

unde: ψ este unghiul dintre normalele planelor, care contribuie la difracție și normala la suprafața probei; θ_0 - valoarea unghiului de difracție pentru proba netensionată; E - modulul Young; ν - coeficientul Poisson. Se mai poate scrie:

$$\sigma = +\,K \cdot B \qquad (5.48)$$

unde $$K = \frac{-E \cdot ctg\theta_0}{2(1+\nu)} \cdot \frac{\pi}{180}; B = \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2\Psi)}. \qquad (5.49)$$

Se observă că primul coeficient K, depinde de materialul probei prin E și de lungimea de undă caracteristică prin θ_0. Toate metodele de măsurare a tensiunilor reale sau reziduale prin difracție de raze X au la bază evaluarea coeficientului B din relația (5.48). Graficul lui $2\theta\psi$ în funcție de $\sin^2\psi$ în coordonate rectangulare este o dreaptă, (Fig. 5.33b). Panta acestei drepte este B. Se măsoară valorile θ pentru un grup de plane de aceiași indici hkl și se trasează graficul de mai înainte din care se calculează panta B. Se alege setul de plan în așa fel

încât precizia de măsurare a lui θ să fie maximă. Se calculează apoi coeficientul K, iar valorile tensiunii se obţin cu relaţia (5.49).

Există mai multe aranjamente experimentale, (Fig. 5.35, a şi b); se schiţează metoda de ψ zero fix, respectiv, metoda ψ fix, ultima având avantajul minimalizării erorilor provenite de la orientarea preferenţială a grăunţilor cristalini sau a efectelor de polarizaţie.

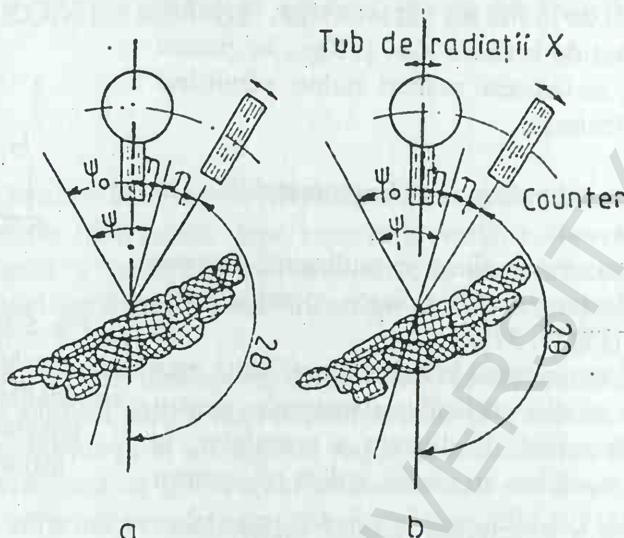


Fig. 5.35. Metoda de determinare a tensiunilor reziduale: a - ψ_0 de valoare constantă; b - ψ de valoare constantă, (din Pumnea et al. 1988).

5.4.4.2.8.5. Determinarea austenitei reziduale prin difracţie de raze X

Când un oţel carbon este călit din faza γ, acesta se transformă aproape total în martensită (faza α). În anumite condiţii, poate persista o parte din faza γ cu carbon interstiţial care poartă numele de „austenită reziduală". Fiind o fază instabilă, faza γ va suferi o transformare a reţelei la o solicitare mecanică sau termică, având ca rezultat modificarea volumului cubului celulei elementare. Acest fenomen va avea drept consecinţă apariţia unui câmp de tensiuni suplimentare care se suprapun peste tensiunile provocate de un eventual tratament de călire, acesta conducând de cele mai multe ori la apariţia defectelor.

Principiul măsurării fracţiei de volum ocupate de austenita reziduală V_γ^{-1} constă în compararea intensităţilor integrale ale profilelor de difracţie provenind de la indicii {220} ai fazei γ_R cu intensitatea integrală dată de familiile de plane {211} ale fazei γ.

În practică, în cazul simplu a două faze se foloseşte următoarea relaţie:

$$V_\gamma^{-1} = 0{,}3 \cdot \frac{Aria\,profilului\,de\,difractie\,al\,martensitei}{Aria\,profilului\,de\,difractie\,al\,austenitei} + 1 \qquad (5.50)$$

5.4.4.2.8.6. Determinarea mărimii de grăunte prin difracţie de raze X

Probele cu grăunţi de dimensiuni submicronice produc lărgiri considerabile ale distribuţiei intensităţii fasciculelor de difracţie. Relaţia între dimensiunea medie a cristalitelor (D) şi lărgimea liniilor de difracţie (β), este următoarea:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (5.51)$$

unde: K este factorul de formă al cristalitelor; λ - lungimea de undă a radiaţiei X.

În aplicaţiile practice, ca valoare pentru β se utilizează lărgimea profilului de difracţie la semiînălţime, măsurată în radiani $\beta^1/_2$, (Fig. 5.36a) sau intensitatea integrală definită prin:

$\beta = A_p/I_p$, (Fig. 5.36b).

Dacă nu se cunoaşte nimic despre forma grăunţilor se consideră K = 0,9. În formula anterioară (A_p) este aria profilului, iar (I_p) este intensitatea maximă a profilului de difracţie. Pentru creşterea preciziei determinării, în cazul difractometrelor automate se prelucrează datele de difracţie, în vederea separării maximelor provenind de la liniile $K\alpha_1$ şi $K\alpha_2$, iar pentru determinarea lui K se folosesc pulberi etalon, eliminând astfel erorile de instrument.

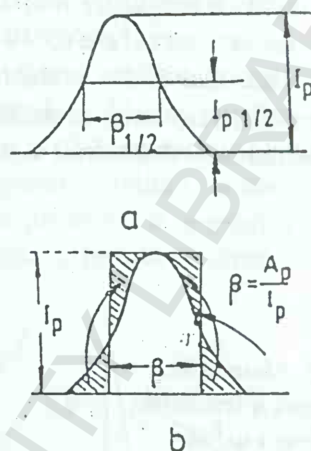


Fig. 5.36. Determinarea lărgimii picului (β) din: a - lăţimea la semiînălţime - $\beta_{1/2}$; b - din intensitatea integrală; A_p - aria picului; I_p - înălţimea picului ($\beta = A_p/I_p$).

5.4.4.2.8.7. Analiza difractometrică la temperaturi înalte

Pentru asemenea analize se utilizează camere roentgenografice de temperaturi ridicate constituite din materiale speciale. (Fig. 5. 37).

Analiza difractometrică la temperaturi înalte este foarte utilă pentru studiul variaţiilor structurale, pentru determinarea coeficienţilor de dilatare a cristalelor, în scopul urmăririi reacţiilor în stare solidă şi pentru punerea în evidenţă a structurilor fazelor topite. Din acest motiv metoda este foarte utilă în metalurgie şi ştiinţa materialelor. Acurateţea analizelor de difractometrie la temperaturi ridicate depinde de performanţa cuptorului de încălzire. Se cunosc patru metode de încălzire a probelor supuse analizei, (Becherescu et al 1977).

- încălzirea directă prin trecerea curentului electric prin materialul de analizat;
- încălzirea inductivă;
- încălzirea prin focalizarea unor radiaţii luminoase de mare intensitate;
- încălzirea electrică indirectă pe baza unor senzori externi.

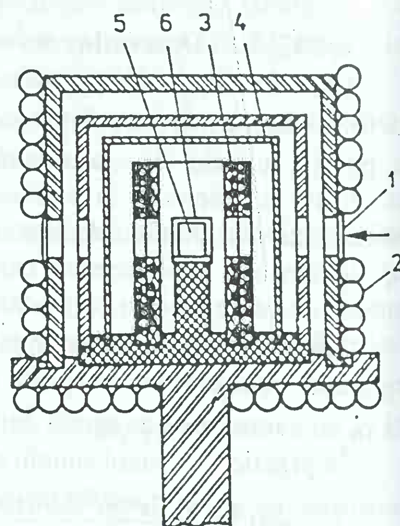


Fig. 5.37. Cuptor pentru difractometrie la temperaturi înalte: 1 - carcasă; 2 - serpentine de răcire; 3 - bobină de încălzire; 4 - ecran; 5 - suport; 6 – cadru, (din Becherescu et al 1977).

Cuptoarele cu încălzire inductivă se folosesc în cazul în care se doreşte menţinerea unei atmosfere inerte, iar spaţiul respectiv este închis etanş şi uneori vidat. Temperaturile maxime de încălzire de circa 3000°C se obţin prin utilizarea ca sursă de energie a radiaţiilor luminoase de mare intensitate. Goniometrele de la asemenea aparate de difracţie raze X asigură o rotaţie a probei în jurul unui ax vertical şi a detectorului în planul orizontal. În alte situaţii proba este plasată într-o poziţie fixată în plan orizontal în timp ce tubul Roentgen şi detectorul de radiaţii se rotesc în jurul unui ax orizontal în acelaşi plan vertical. La aceste ultime goniometre materialul de analizat se poate încălzi până la temperatura lor de topire.

Capitolul 6. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ÎN INFRAROȘU (IR)

6.1. Introducere

Spectrometria de absorbție în infraroșu (IR) este o metodă de analiză cu ajutorul căreia se obțin spectre de absorbție moleculară, care reprezintă variația absorbției intensității în funcție de lungimea de undă a radiației absorbite. Metoda constă în iradierea probei și măsurarea absorbției radiației incidente. Pentru măsurare se folosesc spectrometre adaptate domeniului spectral studiat.

Radiațiile în infraroșu au fost descoperite în anul 1800 cu un aparat compus din câteva termometre și o prismă cu ajutorul cărora s-au obținut spectre prin expunere la razele solare. Aceste raze au fost numite infraroșii în opoziție cu radiațiile ultraviolete. Razele infraroșii se refractă, se reflectă și interferează ca și radiațiile luminoase de care diferă prin lungimea de undă. Domeniul radiațiilor infraroșii este delimitat (Moller și Rorschild 1971)în trei părți:

0,78-3 mmµ infraroșu apropiat;

3-15 mmµ infraroșu mijlociu;

15-300 mmµ infraroșu îndepărtat.

Cu ajutorul aparatelor de spectrometrie de absorbție în infraroșu se utilizează domeniul infraroșu apropiat și mijlociu. Scopul analizei spectrale constă în identificarea materialelor naturale (minerale) și a celor artificiale și evaluarea concentrației constituenților. Spectrul în infraroșu constituie o caracteristică unică pentru acel material sau mineral și poate da o imagine a formulei structurale fără a recurge la o investigație chimică. Spectrometria de absorbție în infraroșu s-a impus datorită:

- folosirii unei cantități mici de probă;
- substanța analizată poate fi refolosită;
- repetarea analizei pe același material inițial;
- este o analiză destul de rapidă.

6.2. Bazele teoretice ale metodei

Caracterul fiecărui spectru în infraroșu este determinat de modul de vibrație a structurii atomice sau moleculare din material analizat, care poate fi solid, lichid sau gazos.

Mișcarea în moleculă este mai complicată decât în atom. Moleculele reprezintă un sistem mai complex la care masa nu este posibil să fie condensată într-un punct ca și la atom. Masa moleculară este reprezentată prin masa atomilor componenți. În acest fel se conferă grade de libertate moleculei. Molecula are momente de inerție, de rotație, inexistente la atomi. În moleculă există și mișcări ale atomilor. Astfel în moleculă vor apărea elemente caracteristice corelate și cu energia de rotație și de vibrație. În moleculă există trei tipuri principale de mișcări, (Becherescu et al. 1977):

- de vibrație (variații periodice de așezare a nucleelor);
- de rotație (variații de orientare a moleculei);

- electronice (tranzițiile electronilor).

Absorbția radiațiilor infraroșii conduce la modificări de vibrație și de rotație moleculară.

La acestea se adaugă și mișcările de translație. Energia unei molecule (E) este ca o sumă între energiile electronilor de vibrație, de rotație și de translație, (Luca et al. 1985):

$$E = Eel + Ev + Er + T \qquad (6.1)$$

unde: Eel – energia nucleelor electronice;

Ev – energia mișcării de vibrație;

Er – energia mișcării de rotație;

T – energia mișcării de translație.

Mișcarea de translație are un caracter continuu. Nu poate fi cuantificată și nu participă la emisia și absorbția radiației. Aceste mișcări se produc sub impactul cu radiațiile infraroșii ce au energie mai scăzută.

Raportul de mărime este: Eel>>Ev>>Er. În cazul unei tratări mai riguroase intervine interacțiunea dintre tipuri de mișcări. Cu ocazia trecerii de la o stare la alta pot varia acele părți a energiei totale în conformitate cu condiția frecvențelor:

$$\lambda\nu = E' - E'' = (E'el - E''el) + (Ev - E''v) + (E'r - E''r) \qquad (6.2)$$

Variația energiei electronice este însoțită de variația concomitentă a energiilor de vibrație și de rotație. Se obțin spectre de rotație și vibrație numite spectre electronice. Aceste spectre au o structură complicată. La moleculele cu număr mare de atomi în loc de benzi înguste se obțin spectre din benzi largi, în care este greu să se pună în evidență structura de rotație și de vibrație, spectrele devenind continue.

Pentru starea energetică electronică $\Delta Eel = 0$ condiția frecvențelor devine:

$$\lambda\nu = (Ev - E''v) + (E'r - E''r) \qquad (6.3)$$

și se obțin spectre de vibrație și rotație.

Aceste tranziții pot fi observate în domeniul infraroșu apropiat pentru molecule poliatomice, spectru devine continuu, caz în care $\Delta Eel = 0$ și $\Delta Ev = 0$ atunci:

$$\lambda\nu = E'r - E''r \qquad (6.4)$$

Energia se raportează la această relație. Se obțin spectre de rotație în domeniul infraroșu îndepărtat. Energia mai înaltă a radiațiilor din domeniul vizibil și ultraviolet cauzează tranziții ale electronilor pe diferite nivele de energie, care apar ca benzi de absorbție în spectru rezultat. Fenomenul de absorbție apare atunci când radiația infraroșie excită vibrațiile atomilor sau a grupelor de atomi într-o moleculă sau într-un cristal. De remarcat că numai vibrațiile moleculare care produc o modificare ritmică a dipolmomentului moleculei dau naștere la absorbții în infraroșu. Cu alte cuvinte, din numărul aproape infinit de vibrații care pot apare într-un cristal, măsurătorile spectroscopice în infraroșu vor detecta numai pe acelea care vor avea ca rezultat o schimbare a dipolmomentului în structură. Spectru în infraroșu se obține numai dacă, în urma excitării vibraționale, apare o distribuție nesimetrică de sarcină un dipol oscilant. Numărul vibrațiilor și complexitatea spectrului crește o dată cu numărul de atomi din celula elementară a unui mineral sau a unui material artificial. Spectrele în infraroșu se numesc din acest motiv și spectre de vibrație – rotație ale moleculelor. Fiecare maxim spectral este asociat vibrației unei anumite legături din molecula probei de analizat.

Intensitatea benzii de absorbție este proporțională cu pătratul vibrației de-a lungul legăturii, în timp ce molecula se rotește. Prin absorbția radiațiilor în infraroșu de către o moleculă, energia de vibrație a atomilor crește, ducând la o alungire a legăturii chimice, iar frecvența de rotație se mărește. Factorii care determină intensitatea unei benzi de absorbție

sunt:

- probabilitatea tranziției;
- frecvența radiației absorbite;
- numărul de molecule aflate în starea inițială.

Vibrațiile sunt de două tipuri: de alungire și de deformație. Vibrațiile de alungire se produc de-a lungul axei legăturii ducând la mărirea sau micșorarea distanței dintre atomi. Vibrațiile de deformație modifică unghiul de valență în plan și în afara planului.

Mișcarea complicată pe care o efectuează molecula în ansamblu cu participarea tuturor atomilor, se poate descompune într-o serie de vibrații numite vibrații normale. Molecula execută toate vibrațiile posibile, centrul de greutate rămânând fix. Fiecare vibrație normală are loc cu frecvența ei caracteristică, independent de frecvența celorlalte vibrații normale. Spectrele de vibrație în infraroșu reprezintă imaginea moleculei.

Caracterul complicat al spectrului în infraroșu a făcut necesară imaginarea modelelor pentru studiul teoretic a mișcării de vibrație și rotație moleculară. Pentru explicarea teoretică a fenomenelor s-a folosit rotator rigid, nerigid, oscilator armonic și anarmonic.

Tratarea matematică a spectrelor în infraroșu a moleculelor poliatomice complică creșterea numărului gradelor de libertate a moleculelor în funcție de atomii componenți. Determinări curente se referă la spectre de vibrație și vibrație-rotație. Activitatea în infraroșu este condiționată de variația momentului electric. Se face distincție între moleculele simetrice și asimetrice. Vibrațiile de valență simetrică sunt inactive în infraroșu. Moleculele asimetrice sunt active în toate nodurile de vibrație. În moleculele poliatomice există din ce în ce mai puține vibrații active în infraroșu. Spectrul infraroșu este cu atât mai simplu cu cât simetria este mai avansată. Din spectru determinat pe cale experimentală se obțin date prețioase la simetria moleculei cercetate, fără a fi necesar să se cunoască distanțele interatomice, sau frecvențele de rotație și vibrație. Spectrometria în infraroșu constituie una dintre căile sigure și rapide pentru identificarea substanțelor pure și poate fi utilizată pentru controlul purității unor materiale.

6.3. Aparatura

Aparatele utilizate la realizarea acestei analize sunt denumite spectrofotometre de absorbție. Aparatura modernă se caracterizează printr-o mare precizie, sensibilitate și reproductivitate. Spectrofotometrele sunt constituite din următoarele părți componente, (Becherescu et al. 1977):

S – sursa de radiații;
P – suport pentru proba de analizat;
M – monocromator;
R – receptor;
A – amplificator;
Î – înregistrator.

Sursa de radiații trebuie să emită toate frecvențele din domeniu în mod continuu și cu intensitate suficientă. Pentru obținerea radiațiilor infraroșii se utilizează corpuri solide încălzite la incandescență cu ajutorul curentului electric.

Lampa de oxid de zirconiu sau lampa Nernst este constituită dintr-o bară de 30 mm lungime și 3 mm diametru constituită în proporție de 85 – 90 % din oxid de zirconiu, la care se adaugă oxizi de pământuri rare, ytriu și erbiu. Temperatura normală de lucru a acestei surse este de 1700°K și este utilizată pentru domeniul apropiat și mijlociu, (Alpert et al. 1964).

Lampa de carbură de siliciu (Silit) conține o parte centrală cu o lungime de 60 – 100 mm şi diametrul de 6 – 8 mm, iar capetele acestei bare sunt îngroşate şi metalizate, în scopul măririi conductibilității electrice. Temperaturile de lucru sunt cuprinse între 1500 – 1700°K. Puterea de emisie reprezintă 75 % din puterea de emisie a sursei ideale, (Moller et al. 1971).

Lampa cu filament de wolfram este utilizată în infraroşu apropiat.

Sita Auer este confecționată din oxid de thoriu şi se utilizează pentru infraroşu îndepărtat. Se încălzeşte cu combustibil gazos şi se obține o temperatură de 1800°K.

Spiralele conductoare de NiCr sunt încălzite la 1100°K de către surse electrice.

Lampa de cuarț cu vapori de mercur se utilizează pentru infraroşu îndepărtat.

Monocromatorul are rolul de a cerceta schimbările produse în fascicolul de radiații după traversarea materialului de analizat, care este descompus în radiații monocromatice pe baza indicelui de refracție şi a fenomenelor de difracție. Descompunerea se realizează cu monocromator format din:

- fante, a căror lărgime condiționează rezoluția aparatului;
- colimatorul care transformă fasciculul divergent într-unul de raze paralele;
- elementul de dispersie este o prismă de difracție sau rețea de difracție.

În mod obişnuit se foloseşte o prismă caracterizată prin natura materialului din care este confecționată, unghiul de refracție şi dimensiuni. Pentru ultraviolet se utilizează prisma de cuarț, pentru infraroşu prisma de NaCl, KBr, CeBr, LiF_2, iar pentru vizibil prisma din sticlă. Puterea de rezoluție a prismei depinde de dispersia materialului şi lungimea bazei sale. Întrucât puterea de dispersie a unei singure prisme nu este suficientă pentru acoperirea întregului domeniu spectral, monocromatoarele sunt dotate cu mai multe prisme.

Rețelele de difracție au o dispersie mult mai bună decât a prismelor, dar domeniul spectral acoperit de acestea este mult mai îngust. Pentru a se acoperi întreg domeniul spectral se utilizează două rețele. Una dintre rețele este constituită dintr-un număr mic de linii, 40-70 linii/mm şi a doua dintr-un număr mare de linii 100 – 150 linii/mm. Deoarece există posibilitatea suprapunerilor spectrelor de diferite ordine, sunt intercalate între sursă şi monocromator filtre limitative pentru a înlătura radiațiile nedorite.

Detectorul transformă energia radiantă în impulsuri electrice. Detectorii sunt de mai multe tipuri. O categorie de detectori o formează detectorii cuantici sau de fotoni care se bazează fie pe expulzarea electronilor din diferite materiale, fie prin ridicarea electronilor în banda de conducție a semiconductorilor în urma acțiunii fotonilor. Pentru infraroşu apropiat şi vizibil se folosesc celule fotoelectrice, iar pentru ultraviolet se foloseşte un fotomultiplicator. O altă categorie de detectori o reprezintă cei termici. Aceştia produc semnal prin modificarea unor proprietăți fizice în urma efectului de încălzire produs de radiații. Aceştia acoperă un interval mai larg de lungimi de undă. Tipurile principale de detectori termici sunt: termocuple, termorezistențe, termistorii şi celulele pneumatice.

Detectorii pneumatici sunt termometre cu gaz foarte sensibil. Aceştia sunt formați dintr-o capsulă metalică, cilindrică având un capăt închis cu o plăcuță metalică înnegrită, iar celălalt capăt cu o membrană flexibilă. Radiațiile cad pe partea metalică înnegrită, încălzesc gazul din interior care se dilată şi produce deformarea membranei flexibile. Prin deformarea membranei, aceasta reflectă un spot luminos ce cade pe suprafața sa. Un fotodetector poate sesiza schimbarea poziției spotului luminos şi prin aceasta intensitatea radiațiilor infraroşii care au produs deformarea membranei.

Amplificatorul are rolul de a amplifica impulsurile care au amplitudini mici. Amplificarea se realizează cu amplificatoare electrice cu curent alternativ.

6.… Modul de funcționare a spectrometrelor în infraroșu

Pentru explicarea modului de funcționare a aparaturii de spectrometrie în infraroșu vom utiliza o schemă a unui aparat UR-10, (Fig. 6.1). Un corp solid incandescent care constituie sursa de radiații (1) emite un spectru continuu de radiații infraroşii. Radiațiile sunt împrăştiate printr-un sistem de oglinzi plane şi concave în două fascicule, practic identice. Proba de analizat (2) se aşează înaintea fantei de intrare sau ieşire din monocromator. Una din radiații străbate proba de analizat, iar cealaltă materialul de referință (3) şi ajung la o oglindă (4), care se roteşte cu 5 rotații pe secundă. În funcție de viteza de rotație cele două fascicule ajung alternativ în monocromator (5) format din trei prisme (KBr, NaCl, LiF), unde prin intermediul unei prisme sunt descompuse în radiații monocromatice. Radiațiile monocromatice de o anumită lungime de undă sunt selectate de o fantă de ieşire şi recepționate de un termocuplu (6), care produce o forță electromotoare proporțională cu intensitatea radiației detectate. Dacă energia radiației este diferită, în cele două fascicule forța electromotoare variază ritmic şi în raport cu poziția oglinzii. Se produce un curent alternativ a cărei maxime de fază depind de diferența de energie între fascicule. După amplificare în amplificator (7) un servomotor (9) împinge şi retrage din dreptul fasciculului de referință o diafragmă (10), până când energiile celor două fascicule se egalează. Aceasta are drept consecință anularea curentului alternativ din circuitul termocuplului şi oprirea motorului. Poziția diafragmei (10) corespunde în acest caz transmisiei T (raportul între puterea radiantă (P) a radiațiilor emise şi puterea radiantă a radiației incidente) a materialului cercetat la radiații cu frecvența selecționată în monocromator. În funcție de modul cum se măsoară acest raport există două tipuri de spectrofotometre în infraroşu, aparate cu un fascicol şi aparate cu două fascicule. Cuplat cu o peniță (11), acest sistem înregistrează grafic în procente transmisia probei. O oglindă plană mobilă aşezată în spatele prismei deplasează mecanic spectrul în aşa fel încât prin fanta monocromatorului sunt selecționate succesiv radiațiile monocromatice în ordinea crescândă a numărului de undă sau a frecvenței şi lungimii de undă.

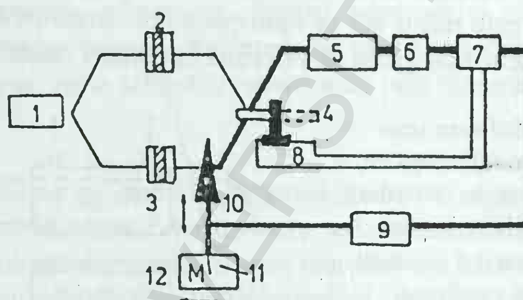


Fig. 6.1. Schema de principiu a spectrofotometrului U. R. – 10 (Matei et al., 1986).

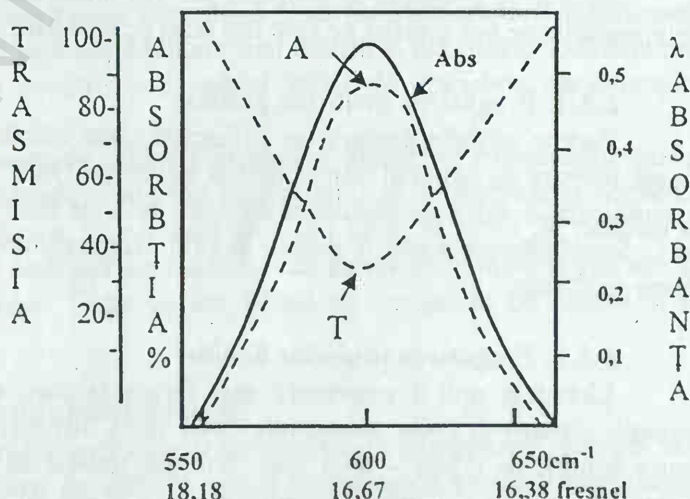


Fig. 6.2. Mod de reprezentare a transmisiei, absorbției şi a absorbanței în spectrul infraroşu.

Un spectru este o succesiune de benzi. (Fig. 6.2). Pe abscisă este înscrisă lungimea de undă λ, frecvența sau numărul de undă care se măsoară în μ, fresnel și cm^{-1}. Ordonata reprezintă transmisia, absorbția (%) sau absorbanța. Numărul de undă este o mărime direct proporțională cu frecvența și care se utilizează de obicei pe diagrame. Pe ordonată ar fi de preferat să se utilizeze absorbția, mărime ce exprimă interacțiunea substanței de analizat cu radiația electromagnetică. Din considerente tehnice se utilizează mai mult transmisia.

Spectrofotometrele cu sistem nedispersiv sunt sisteme analitice foarte bune pentru analiza unor lichide și gaze în flux continuu sau la analiza unor probe de același tip. Un astfel de analizor constă dintr-o sursă de radiații de la care se obțin două fascicule paralele cu ajutorul a două oglinzi concave, (Fig. 6.3). Radiația este trecută printr-o celulă care conține gaz de referință, într-unul din canale și gazul de determinat în celălalt canal. Intensitatea radiației este măsurată cu ajutorul a doi detectori introduși într-un montaj diferențial. Sistemul se etalonează cu gazul de referință în ambele celule și cu o probă etalon în cuva de măsură.

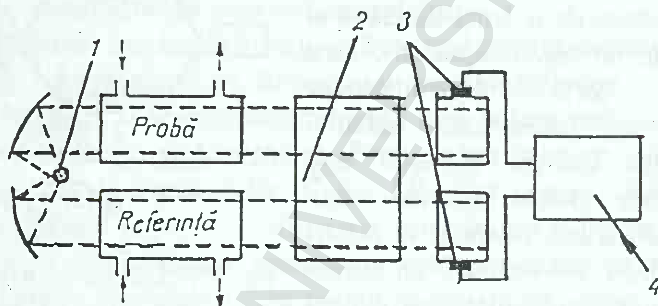


Fig. 6.3. Schema unui analizor în infraroșu de tip nedispersiv: 1 – sursă; 2 – celulă de compensare; 3 – detectori; 4 – sistem de măsură și afișare, (din Lupu et al. 1986).

În cazul în care în proba de analizat se găsește un gaz care absoarbe infraroșu, se mai introduce o oglindă suplimentară umplută cu gazul interferent prin care trec ambele fascicule. În această celulă va fi complet absorbită radiația gazului interferent, astfel că prezența sa în probă nu mai are nici o influență asupra radiației care ajunge la detector.

6.5. Pregătirea probelor

Modul de pregătire al probelor are rol important în obținerea corectă a unui spectru. Determinările se pot efectua pe cele trei stări de agregare: gazoasă, lichidă și solidă.

6.5.1. Pregătirea probelor gazoase

Pentru probele gazoase se utilizează cuve cilindrice de 10 cm lungime și care au la capete ferestre de material transparent la infraroșu. Dacă absorbția gazului este redusă sau este în concentrație mică se utilizează cuve cu reflexie multiplă care asigură un drum optic mai lung. Sensibilitatea poate fi mărită și prin creșterea presiunii gazului, dar poate fi afectată forma spectrului.

6.5.2. Pregătirea probelor lichide

Lichidele pot fi examinate sub forma în care se găsesc prin introducerea în cuve speciale. Pentru a evita absorbanțe prea mari, lichidele pure trebuie examinate în straturi foarte subțiri, de 0,001 – 0,05 mm. Soluțiile trebuie să fie în concentrație de 10 % și să fie plasate în cuve de 0,1 mm. Solventul se alege în așa fel încât să nu prezinte benzi de absorbție în zona de interes. De asemenea solventul nu trebuie să producă modificări ale spectrului substanței de analizat. Lichidele pentru care nu există solvent potrivit, pot fi examinate sub

formă de filme obținute prin presarea unei picături de lichid între două plăcuțe de sare. Polimerii și rășinile pot fi analizate sub formă de filme, (Avram și Mateescu, 1966).

6.5.3. Prepararea probelor solide

6.5.3.1. Mojararea probelor

Substanțele chimice, mineralele și materialele ce urmează să fie analizate trebuie să fie aduse în stare de pulbere prin mojarare avansată. Mojararea trebuie să aducă materialul la dimensiuni mai mici decât valoarea lungimii de undă a radiației incidente. În acest fel se reduce împrăștierea radiației, asigurându-se o creștere a energiei transmise. Valoarea de 2μ este limita superioară pentru materialul ce urmează să fie analizat în infraroșu. Mojararea trebuie efectuată cu atenție și se execută în mojare de agat în prezența unor lichide (de regulă se utilizează alcool), sau uneori în mori speciale vibratoare. Pentru minerale și materiale argiloase tehnicile de separare prin sedimentare permit obținerea de probe cu dimensiuni adecvate pentru analiza în infraroșu, evitându-se unele schimbări structurale prin mojarare.

6.5.3.2. Prepararea probelor

Pentru obținerea unui spectru de calitate se impune dispersia uniformă a probei pe întreaga suprafață investigată de fascicului incident. Acest lucru se poate realiza prin încorporarea probei într-un material care joacă rol de matrice. Acest material are rol de liant și de suport pentru proba pulverulentă și reduce difuzia fasciculului incident, datorită apropierii indicelui de refracție de cel al probei. Se pot utiliza mai multe tehnici de preparare a probei.

Tehnica pastilării se aplică la toate mineralele și materialele insolubile în apă. Proba fin mojarată se amestecă cu o halogenură alcalină KBr, KCl, AgCl, KI, CaI_2. Raportul de amestec probă/material este de 0,6-1mg la 300mg. După omogenizare acest amestec se comprimă sub vid și se obține o pastilă transparentă. Comprimarea se realizează cu o matriță specială. Metoda nu se aplică sărurilor solubile, mineralelor și materialelor zeolitice pentru că pot reacționa cu matricea. De asemenea pot denatura uneori și benzile apei datorită higroscopicității halogenurilor alcaline.

Metoda amestecurilor pulberilor. Când sunt probabile interacțiunile probă material de încorporare, se poate obține o pastă, amestecând proba mojarată cu un lichid cu proprietăți reduse de absorbție. Pasta obținută este întinsă între două ferestre transparente confecționate din halogenuri. Această metodă are o reproductibilitate mai redusă și necesită o cantitate mai mare de material. De asemenea în spectru pot apărea benzi de absorbție caracteristice materialului de încorporare.

Suspensia peliculelor. Este metoda utilizată în studiul absorbției moleculelor sau al absorbției grupelor de suprafață. Utilizată la studiul materialelor și a mineralelor argiloase permite obținerea de informații referitoare la vibrațiile legăturii O-H. O astfel de peliculă se obține prin evaporarea unei suspensii alcătuită din material sub formă de pulbere și apă sau alt lichid pe un suport de material plastic. După uscare filmul se degajă de pe suport și se montează în aparat pentru analiză.

6.6. Interpretarea spectrelor de absorbție în IR

Dacă radiația întâlnește în probă legături cu frecvență corespunzătoare energia este absorbită. Dacă radiația are altă lungime de undă în raport cu lungimea legăturii materialului (mineralului) trece fără să fie absorbită. Rezultă un spectru format din benzi corespunzătoare legăturilor specifice materialelor (mineralelor) respective. Spectru în infraroșu este o reprezentare grafică, (Fig. 6.4) a transmisiei sau absorbției. Spectrul este o caracteristică a

fiecărui material şi mineral ce se poate folosi la determinarea sa calitativă şi cantitativă. Metoda se utilizează la studiul silicaţilor, carbonaţilor, sulfaţilor, oxizilor. Prin interpretarea spectrelor se pot obţine informaţii preţioase cu privire la separarea grupelor mari de săruri. Grupele anionilor anorganici au spectre simple şi puternice şi se pot pune în evidenţă cu uşurinţă prezenţa acestor componenţi, (Tabelul 6.1).

Tabelul 6.1. Domeniile de absorbţie şi transmisie a principalelor grupări anionice

Nr. crt.	Grupe anionice	Lungimea de undă (mμ)	Numărul de undă (cm^{-1})
1	CO_3^{2-}	6,90 – 7,09; 11,36 – 12,50	1450 – 1410; 880 – 800
2	NO_2^{-1}	7,14 – 7,70; 11,90 – 12,50	1400 – 1300; 840 – 800
3	NO_3^{-1}	7,09 – 7,46; 11,63 – 12,50	1410 – 1348; 860 – 800
4	PO_4^{3-}	9,09 – 10,50	1100-950
5	SO_4^{2-}	8,85 – 9,26; 14,71 – 16,40	1130 – 1180; 880 – 610
6	SiO_4	9,09 – 11,10	1100 – 900

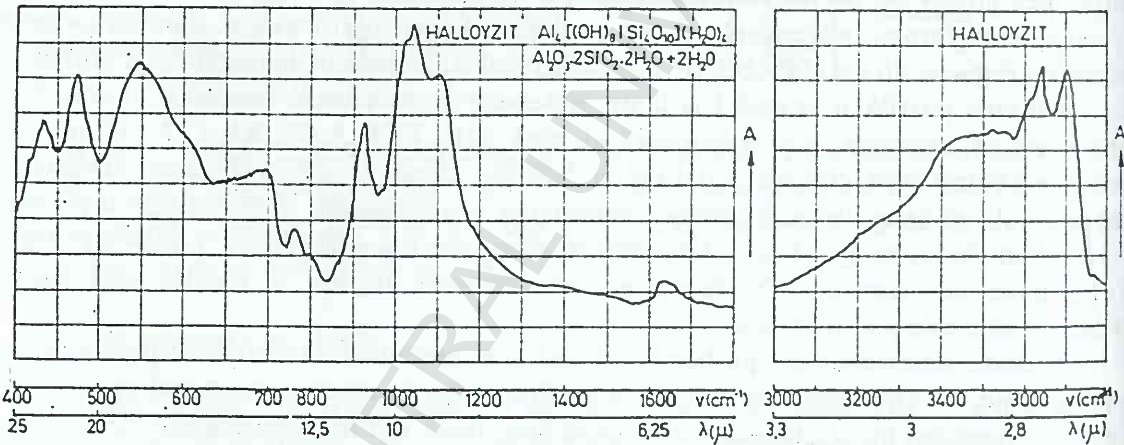


Fig. 6.4. Model grafic al spectrului IR, (Moenke Horst 1962).

O absorbţie puternică în domeniile respective indică prezenţa respectivilor anioni. Valoarea în cm^{-1} sau mμ a acestor vârfuri puternice de absorbţie reprezintă cationul metalic cu care este legat anionul. Valorile intermediare indică amestecuri a doi termeni intermediari izomorfi. Principalele benzi de absorbţie ai legăturii metal-oxigen apar în domeniul de 5-12 mμ sau 800-2000 cm^{-1}. De asemenea, se face distincţie între diferitele tipuri de apă, apa absorbită pe plane de clivaj şi pe suprafaţa mineralului şi apa de constituţie, care se pierde la temperatura de peste 100°C. De asemenea, se poate distinge apa din zeoliţii naturali şi artificiali. Grupările OH^- se pot delimita de celelalte tipuri de ape. Apa absorbită apare în zona 3400cm^{-1}, iar OH^- în zona 1010cm^{-1}.

Separarea materialelor sintetice de cele naturale se bazează pe faptul că cele sintetice, din cauza dificultăţilor de a se obţine un echilibru în timp, cristalizează într-o stare

dezordonată. La studiul sticlelor această metodă permite punerea în evidență a începutului cristalizării. De asemenea, pot fi studiate minerale cu structură stratificată.

6.6.1. Interpretarea calitativă a spectrelor IR

Spectrele IR se înregistrează în domeniul 400 – 4000 cm^{-1}, (Fig. 6.4). Se măsoară în primul rând poziția benzii cu ajutorul scalei în cm^{-1} înregistrată o dată cu spectrul. Se poate aprecia caracterul benzii dacă sunt larg ascuțite sau puternice, medii, slabe. Intensitatea benzilor se poate aprecia prin valoarea absorbției sau transmisiei, sau se poate da o apreciere calitativă.

Valorile măsurate ale spectrelor în interpretarea calitativă se compară cu spectrele etalon pentru fiecare material sau mineral. În cazul în care spectrele corespund cu etalonul atunci s-a identificat tipul mineralului sau materialului respectiv.

6.6.2. Interpretarea cantitativă

Materialele și mineralele prezente într-un amestec vor absorbi independent radiația infraroșie. Cantitatea de material din probă depinde de intensitatea unei benzi de absorbție raportată la intensitatea aceleiași benzi a materialului pur în condiții identice de măsurare. Aceasta înseamnă că spectroscopia IR oferă posibilitatea determinărilor cantitative. Precizia acestor determinări este mai mică, iar analiza cantitativă are caracter de metodă semicantitativă. Problema cea mai importantă constă în alegerea benzii celei mai specifice pentru materialul (mineralul) studiat. Determinările cantitative se bazează pe măsurarea intensităților sau a suprafețelor benzilor de absorbție.

6.7. Aplicarea spectroscopiei IR la studiul mineralelor și materialelor artificiale

Spectrul IR se utilizează la recunoașterea materialelor artificiale și a mineralelor din probă prin comparare cu o probă sau cu probe etalon. Primele atribuiri ale benzilor de absorbție pentru diverse tipuri de legături s-au realizat prin analizarea unor materiale cunoscute și cât mai pure, sau a unor materiale sintetice. Recunoașterea sau identificarea unui component într-un amestec este mai sigură cu cât benzile de absorbție au rezoluție foarte bună, vor fi mai numeroase și vor apărea în porțiuni distincte ale spectrului. Pentru a se putea identifica cu ușurință mineralele și materialele artificiale prin această metodă va trebui realizată o colecție de spectre etalon și vor fi analizate în același condiții ca și proba. De foarte multe ori asociația de componenți poate influența aspectul spectrului. Considerată ca o metodă complementară a difracției de raze X, spectroscopia IR are și unele avantaje. Prin această metodă se pot identifica mineralele și materialele amorfe sau cele cu grad de cristalinitate redus, (Vlasov și Florinskaia, 1970).

6.8. Relațiile structură-spectrul IR

Benzile de absorbție IR își au originea în vibrațiile atomilor sau ionilor din structură. Simetria și regularitatea structurii joacă un rol important în determinarea intensității și poziției benzilor de absorbție, astfel spectrul IR este un indicator sensibil al gradului de ordonare al structurii. Studiile efectuate pe unele materiale au arătat sensibilitatea metodei la dezordinile structurale și la distorsiunile din unele minerale și materiale artificiale. O dată cu descreșterea cristalinității unui mineral benzile de absorbție ale spectrului se lărgesc devenind difuze. Datorită acestui fapt metoda poate fi utilizată și pentru separarea componenților naturali de cei

artificiali (care pot avea cristalinitate scăzută).

Prin intermediul analizelor de spectroscopie IR se poate determina cu uşurinţă prezenţa grupelor OH^- şi a apei de cristalizare. Pentru grupele OH^- se poate semnala prezenţa benzilor de absorbţie în domeniul 3450-3800cm^{-1}, poziţia acestora poate fi determinată de locul pe care îl ocupă în structură şi de ionul la care sunt coordinate. Când alături de grupele OH^- în materialul analizat este prezentă şi apa de cristalizare, aceasta este evidenţiată printr-o bandă de absorbţie la 1620-1670 cm^{-1}.

6.9. Relaţiile chimism-spectrul IR

Deoarece poziţia benzilor de absorbţie din spectrul IR sunt influenţate de masa, sarcina şi natura legăturilor ionilor, se pot plasa speciile minerale şi materialele identificate într-un anumit domeniu de compoziţie. Astfel spectrul IR oferă informaţii asupra conţinutului în Fe^{3+} în structura smectitelor dioctaedrice. Spectrul IR este sensibil la substituţiile izomorfe care pot determina modificări ale maselor atomilor şi asupra tăriei legăturilor. În cazul în care se schimbă numai cationii în cadrul unor serii izomorfe, vibraţiile anionilor cuplaţi suferă modificări reduse. Dacă substituţiile afectează şi anionii atunci modificările spectrului sunt mai mari.

6.10. Determinarea conţinutului de carbon şi sulf din fonte şi oţeluri

Aceste determinări sunt extrem de utile în activitatea metalurgică. Pentru determinarea conţinutului de carbon şi sulf trebuie realizată combustia probei de analizat pentru obţinerea CO, CO_2, respectiv SO_2 şi determinarea cantitativă a acestor gaze prin analiza spectrală în IR.

Pentru combustia carbonului şi sulfului din fonte şi oţeluri în atmosferă de oxigen, proba de analizat se amestecă cu un accelerator de reacţie. Wolframul se foloseşte de obicei drept accelerator de reacţie. Cercetări recente au arătat că wolframul poate fi înlocuit cu succes de cupru, (Lupu et al. 1986). Prin utilizarea acceleratorului de cupru, se asigură combustia totală a carbonului şi sulfului datorită fluidităţii ridicate a masei de accelerator de cupru topit. Oxigenul are un dublu rol, de a oxida carbonul şi sulful din aliaj şi ca purtător de gaz.

Aceste determinări se efectuează cu mai multe tipuri de aparate, care sunt formate din următoarele părţi principale:

- cuptor pentru combustia carbonului şi sulfului din probă: ca CO, CO_2, respectiv SO_2;
- analizor de radiaţii în infraroşu;
- consola de prelucrare analogică sau numerică a informaţiei date de determinări.

În continuare se vor prezenta principii de lucru cu câteva dintre cele mai reprezentative tipuri de aparate.

6.10.1. Principiul de lucru cu analizorul de gaze în IR pentru determinarea carbonului şi sulfului

Schema unui asemenea aparat este prezentată în figura 6.5. Oxigenul provenit din butelia cu oxigen (1) este purificat la trecerea prin filtrul (2), trecut prin regulatorul de presiune (3), apoi cu ajutorul pompei (4), ajunge în cuptorul de ardere (5). În cuptorul de ardere a fost introdusă proba de analizat sub formă de şpan fin, cântărită, la care s-a adăugat cantitatea corespunzătoare de accelerator de reacţie.

Prin combustia carbonului şi a sulfului în curent de oxigen se formează CO, CO_2, respectiv SO_2. Amestecul de CO, CO_2, SO_2, şi O_2 este trecut prin filtrele 6 şi 7 pentru reţinerea prafului eventual antrenat şi a umidităţii. Amestecul trece apoi prin regulatorul de debit (8) şi prin cuva de măsurare a analizorului în IR, (10). Aici se realizează măsurarea continuă a concentraţiei de CO, CO_2 şi SO_2 din fluxul de oxigen. Sursa de radiaţii IR (9) folosită este o spirală din Cr - Ni, încălzită la 1 000°K este alimentată de la o sursă electrică stabilizată. Moleculele de CO, CO_2, şi SO_2 care se găsesc în celula de detecţie absorb o parte din energia radiaţiei incidente astfel încât valoarea acesteia scade. Scăderea intensităţii radiaţiei incidente este proporţională cu concentraţia în CO, CO_2 şi SO_2. Sub cuvele de măsurare există un dispozitiv mecanic care cu o frecvenţă de circa 275 Hz dirijează în mod alternativ radiaţia atenuată prin absorbţie, respectiv radiaţia de referinţă neatenuată spre celula de analiză. Celula de detecţie este umplută cu gazul de măsurare astfel încât detectorii de radiaţii IR răspund numai benzilor de structură fină caracteristice gazelor de analizat. Amplitudinea tensiunii de ieşire din detector este maximă atât timp cât în celula de detecţie nu există CO, CO_2 sau SO_2 pentru a absorbi radiaţiile IR. Semnalul de curent alternativ de la detector este amplificat de amplificatorul (11) situat la ieşirea detectorului de CO, CO_2 sau SO_2. Este apoi redresat (12) pentru a da un semnal de curent continuu proporţional cu energia primită de detector. Când celula de detecţie s-a umplut cu CO, CO_2 sau SO_2 momentul este marcat printr-o amplitudine mai mică a tensiunii de ieşire din detector decât amplitudinea semnalului de referinţă datorită absorbţiei. Tensiunea alternativă de la ieşirea din detector amplificată este apoi redresată (12) pentru a da o tensiune continuă proporţională cu energia radiaţiei primite de detector. Conţinutul de CO_2 se cumulează cu conţinutul de CO cu ajutorul unui sistem de cumulare (13).

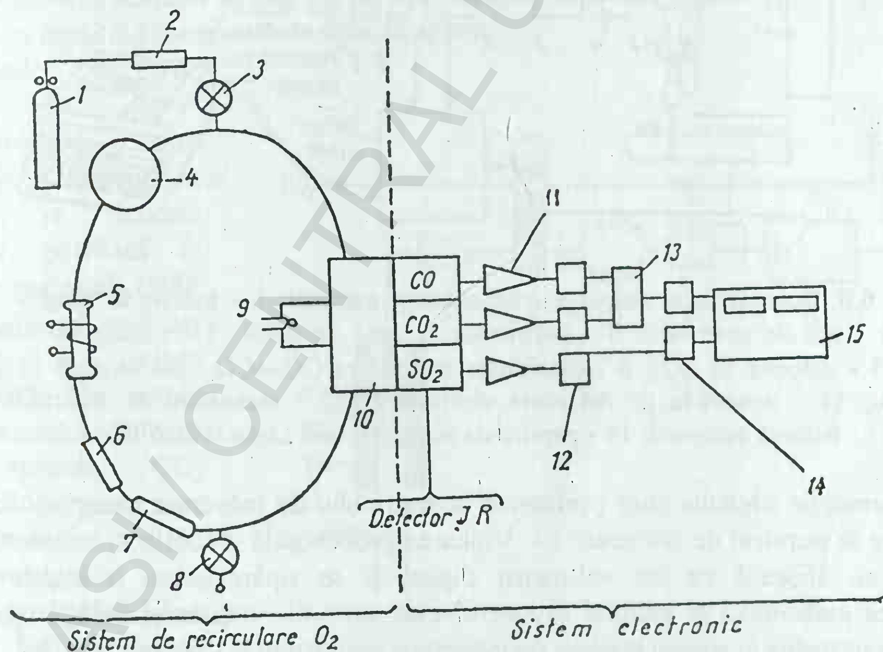


Fig. 6.5. Schema bloc a unui analizor spectral în IR pentru determinarea carbonului şi sulfului: 1 - butelie cu oxigen; 2 - filtru; 3 - regulator de presiune; 4 - pompă; 5 - cuptor de ardere; 6 - filtru de praf; 7 - filtru de uscare; 8 - regulator de debit; 9 - sursă IR; 10 - cameră de măsură; 11 - amplificatoare; 12 - redresoare; 13 - sistem de cumulare a CO_2 cu CO; 14 - compensator de greutate şi calibrare; 15 - sistem de afişare digitală, (din Lupu et al. 1986).

Precizia rezultatelor depinde în mare măsură de detectorul folosit pentru determinarea concentrației de CO, CO_2 și SO_2 conținut în curentul de oxigen. Analizorul de radiații infraroșii trebuie să îndeplinească următoarele condiții și anume:

- să aibă sensibilitate mărită pentru cazul când raportul semnal/zgomot este mic;
- să prezinte reproductibilitate de timp;
- să aibă selectivitate în raport cu componenții secundari și cu mediul înconjurător.

6.10.2. Principiul de lucru cu analizorul de gaze în IR

Schema acestui aparat este prezentată în figura 6.6. Oxigenul din butelia (1), trece prin filtrul de purificare (2) în tubul de combustie al cuptorului (3). Proba de analizat se introduce în creuzet împreună cu acceleratorul de reacție. Masa probei se determină prin cântărirea automată la balanța analitică (13) și se înregistrează în memoria aparatului. Creuzetul este introdus în sistemul de transport al mecanismului de încărcare automată a cuptorului (12). Se apasă pe senzorul „analysis" și operațiile care urmează decurg automat. Creuzetul este introdus în tubul de combustie al cuptorului (3). Aici se realizează combustia carbonului și a sulfului în prezența oxigenului la temperatura de 1600°C. Gazele rezultate prin combustie: CO, CO_2, SO_2 și excesul de oxigen sunt trecute prin purificatorul cu vată de sticlă (4), apoi în camera de amestecare (5). Debitul de gaz este reglat de debitmetrul și apoi trecut în detectorul de SO_2. Urmează oxidarea $CO \rightarrow CO_2$ în incinta cu catalizator de oxidare, apoi oxidarea $SO_2 \rightarrow SO_3$ în instalația (9), apoi detectorul de CO_2.

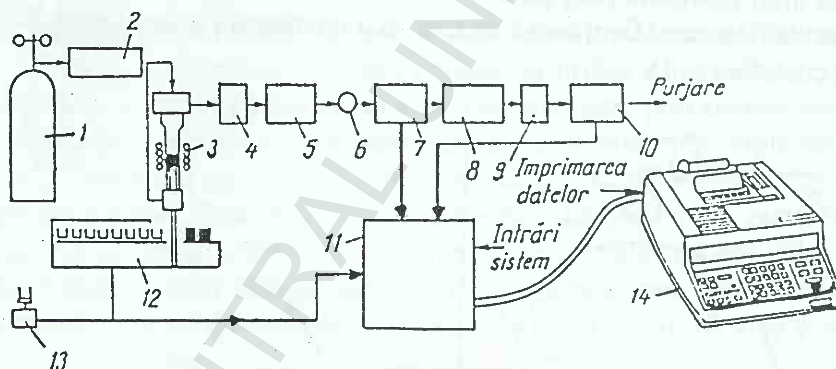


Fig. 6.6. Schema de principiu a unui analizor automat: 1 - butelie de oxigen; 2 - filtru de purificare; 3 - tub de combustie; 4 - purificator cu vată de sticlă; 5 - camera de amestecare; 6 - debitmetru; 7 - detector de SO_2; 8 - catalizator de oxidare $CO \rightarrow CO_2$; 9 - oxidare $SO_2 \rightarrow SO_3$; 10 - detector CO_2; 11 - ansamblu de măsurare electronică; 12 - mecanism de încărcare automată a cuptorului; 13 - balanță automată; 14 - pupitru de comandă, (din Lupu et al. 1986).

Informațiile obținute sunt prelucrate în ansamblul de măsurare electronică cu numărul 11 și trecute la pupitrul de comandă 14. Valoarea procentuală a conținutului de carbon și sulf din probă se afișează pe un voltmetru digital și se tipărește cu o imprimantă. După determinarea carbonului și sulfului creuzetul este scos din cuptor și îndepărtat. Următorul creuzet este introdus în spațiul bobinei de inducție a cuptorului și ciclul se repetă.

Partea electronică este formată dintr-un microprocesor cu circuite aferente. Microprocesorul primește informații de la detectorii de CO_2 și SO_2, de la balanța electronică și de la sistemul de încărcare cu creuzete al cuptorului. Informațiile prelucrate de microprocesor, sunt transmise la consola de deservire și comandă, (Instuction CS – 46 – carbon). Aceasta se compune din:

- monitor cu afişare directă a conţinutului de carbon şi sulf;
- monitor cu afişare luminoasă alfanumerică a informaţiilor necesare pentru etalonare şi deservire;
- imprimanta automată pentru înregistrarea rezultatului analizei în procente, data şi ora analizei, date pentru identificarea analizei.

6.10.3. Determinarea rapidă a conţinutului de carbon de pe suprafeţe metalice

Modul de lucru a acestei metode a fost detailat prezentat de Avram şi Mateescu (1966). Pentru analiza rapidă a procentului de carbon de pe suprafeţe metalice, se utilizează metoda fotometriei în infraroşu. Aceasta prezintă următoarele avantaje:

- timp de analiză scurt;
- nu este necesară pregătirea prealabilă a probei;
- rezultatele sunt afişate digital;
- analiza este automată cu comandă electronică.

Schema de principiu a instalaţiei este prezentată în figura 6.7, (Lupu et al. 1986). Gazul purtător, oxigenul, este introdus în zona centrală a tubului de extracţie şi se împarte în două: o parte este evacuată în afara sistemului pentru a nu permite pătrunderea aerului; cealaltă parte a fluxului de oxigen trece prin partea încălzită a cuptorului cu rezistenţă şi permite oxidarea suprafeţei probei. Ca urmare a oxidării, carbonul de la suprafaţă este transformat în CO_2 şi antrenat de gazul purtător. Amestecul de gaze trece apoi în filtrul (4), este menţinut la un debit constant cu ajutorul unui ansamblu format dintr-o pompă (6) şi un regulator de debit cu un termostat (7) şi dirijat în analizor în infraroşu, care măsoară continuu concentraţia de CO_2.

Calibrarea aparatului se face cu un dispozitiv de dozare a gazului (5) cu ajutorul căruia se introduce o cantitate cunoscută de CO_2 în aparat.

Probele de dimensiuni corespunzătoare sunt introduse în cuptorul cu rezistenţă. Se fixează temperatura potrivită în funcţie de material (600-850°C). Carbonul este ars în curent de oxigen rezultând CO_2. În aceste condiţii materialul de bază nu se aprinde. CO_2 împreună cu oxigenul trec prin analizorul în IR. Semnalul obţinut din analizor se prelucrează electronic. În funcţie de suprafaţa probei introduse pentru analiză, rezultatele se afişează digital şi sunt stocate până la începerea următoarei analize.

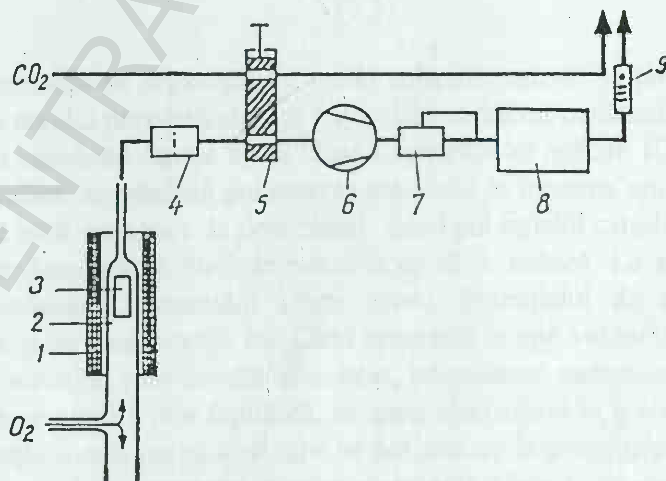


Fig. 6.7. Schema de principiu a instalaţiei de determinare rapidă a conţinutului de carbon de pe suprafeţele metalice: 1 - cuptor cu rezistenţă; 2 - tub de extracţie; 3 - probă; 4 - filtru; 5 - dispozitiv de dozare gaz; 6 - pompă; 7 - debitmetru; 8 - analizor în infraroşu; 9 - indicator debit.

6.11. Aprecierea generală a metodei

Spectrometria IR este o metodă de sensibilitate şi selectivitate ridicată. Metoda poate fi utilizată ca un mijloc rapid de identificare a componenților naturali şi artificiali. Cantitatea de material necesară analizei este mică. Deoarece metoda implică o preparare specială a probelor, refolosirea materialului pentru alte tipuri de analize nu este posibilă.

Metoda este frecvent utilizată deoarece permite obținerea unor informații cristalochimice. Determinarea materialelor necristalizate (amorfe) constituie avantajul spectroscopiei IR în raport cu analiza de difracție raze X. Se poate utiliza cu succes la studiul substituțiilor izomorfe precum şi la determinarea mineralelor şi materialelor cu conținut de apă. În comparație cu metodele termice de analiză şi difracția razelor X, spectroscopia IR se poate utiliza numai în anumite cazuri la determinări cantitative.

Spectroscopia IR nu poate înlocui difracția razelor X şi analiza termică la identificarea mineralelor. Însă asociată acestor metode devine un mijloc eficace pentru determinarea şi studiul mineralelor.

Capitolul 7. ANALIZA POLAROGRAFICĂ

7.1. Principii generale

Analiza polarografică este o metodă frecvent utilizată în analiza minereurilor şi concentratelor de minereuri neferoase. Principiul polarografiei se bazează pe realizarea unei electrolize la un potenţial ce creşte constant în timp, utilizând un catod (sau anod) total polarizabil (electrodul picurător de mercur) şi un anod (sau catod) nepolarizabil (electrodul de calomel saturat). Electrodul total polarizabil este de obicei catodul.

Parametri fundamentali caracteristici ai metodei sunt: concentraţia soluţiei, potenţialul aplicat catodului şi curentul ce trece prin celulă. În polarografie se măsoară intensitatea curentului ce trece prin celula de electroliză, în timp ce intensităţii (I) i se aplică un potenţial uniform variabil (crescător). Tensiunea totală la bornele celulei este:

$$E_t = E_a - E_c + I \cdot R = P + I \cdot R \qquad (7.1)$$

unde: $E_a - E_c = P$ este polarizarea iar $I \cdot R$, căderea de potenţial pe celulă, ce devine neglijabil atunci când prin adăugarea unui electrolit indiferent, creşte conductibilitatea soluţiei de analizat. Astfel polarizarea electrozilor devine egală cu tensiunea aplicată:

$$E_t = E_a - E_c = P \qquad (7.2)$$

Potenţialul aplicat la electroliză se regăseşte cu semn schimbat numai în potenţialul electrodului polarizabil, deoarece anodul nepolarizabil are potenţial considerat constant arbitrar zero ($E_a = 0$) şi astfel polarizarea catodului devine egală chiar cu potenţialul aplicat: $E_t = P = -E_c$. Prin metoda analizei polarografice, se măsoară polarizarea catodului la trecerea unui curent continuu prin soluţia care conţine ionii metalelor de determinat. Când potenţialul catodic atinge o anumită valoare (potenţialul de descărcare), ionii de metal încep să se reducă. La atingerea potenţialului de descărcare, intensitatea curentului creşte brusc. Potenţialul de reducere depinde de natura ionului metalic şi de concentraţia lui. Când tensiunea atinge valoarea la care se poate reduce unul din ionii metalelor care se află în soluţie, intensitatea curentului creşte atingând valoarea limită. Aceasta se explică prin faptul că, în urma electrolizei în apropiere de suprafaţa catodului rămân în soluţie foarte puţini ioni care se pot reduce la potenţialul dat. În acest moment al electrolizei intensitatea curentului rămâne constantă (deşi tensiunea creşte continuu) deoarece trecerea curentului se face numai prin difuzia ionilor de redus, care vin din regiuni mult mai concentrate ale electrolitului. Se stabileşte un echilibru: câţi ioni se reduc pe picătura de mercur, tot atâţia se apropie de suprafaţa ei din electrolit în urma difuziunii. Cu alte cuvinte, intensitatea curentului depinde de numărul de ioni de redus care în unitatea de timp ajung în apropierea catodului din cauza difuziunii. Acest curent se numeşte curent limită de difuziune. Valoarea curentului de difuziune depinde de concentraţia ionilor metalici care

urmează să se reducă din soluție.

În polarografie deplasarea ionilor de analizat la electrod trebuie deci să se facă numai prin difuziune, nu și prin migrare. Curentul de migrare este acea parte a curentului care ia naștere prin influența câmpului electrostatic și care dispare la o anumită concentrație a electrolitului indiferent. Se folosesc drept soluții de bază electroliți indiferenți în concentrație (minimum de 50 ori mai mare decât concentrația substanței de analizat). Conductibilitatea soluției crește, transportul curentului fiind acum asigurat în totalitate de migrarea ionilor electrolitului indiferent, care nu se reduc la catod, deoarece au potențial de descărcare mult diferit de al ionilor de analizat și astfel transportul speciei ionice, care se reduce la electrod se efectuează numai prin difuziune. Curbele variației intensității curentului în funcție de potențialul variabil aplicat electrozilor s-au denumit polarograme, iar aparatele care permit înregistrarea automată a acestora, polarografe.

O reprezentare a curbei polarografice este prezentată în figura 7.1. La anumite valori ale diferenței de potențial are loc o creștere liniară a intensității curentului, iar pentru alte valori, intensitatea rămâne constantă, deoarece acum transportul de curent este determinat numai de viteza cu care difuzează ionii spre electrod în soluție.

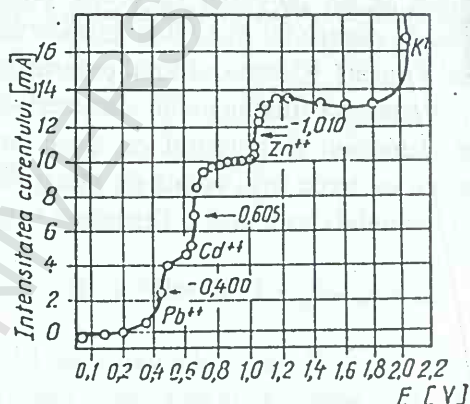


Fig. 7.1.Reprezentarea schematică a unei curbe polarografice.

Timpul în care unul dintre ioni se depune, intensitatea rămâne constantă până la epuizarea totală a acestora, după care intensitatea crește brusc. Dacă soluția conține mai multe specii de ioni și potențialul este mărit progresiv, începe să se depună un alt ion cu potențial de reducere mai negativ. Intensitatea curentului crește un timp progresiv, până se atinge un al doilea curent de difuzie, când intensitatea rămâne constantă.

În polarogramă fenomenul se manifestă prin apariția unor „unde" sau trepte. Se definește ca potențial de semiundă, potențialul măsurat la $\frac{I_d}{2}$, unde I_d este intensitatea curentului de difuziune. Evaluarea lui constituie baza analizei polarografice calitative, (Fig. 7.2). Inflexiunea undei polarografice este un indice calitativ care permite să se determine metalul depus la catod, întrucât fiecare metal este caracterizat printr-o valoare proprie a potențialului de semiundă (dacă soluția bază este aceeași).

Cum difuziunea depinde de concentrația ionilor din soluție, înălțimea undei polarografice (adică diferența între intensitatea curentului de difuziune și curentul corespunzător începutului undei), constituie baza analizei cantitative.

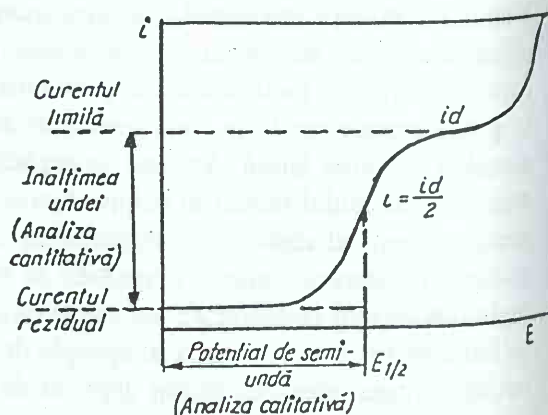


Fig. 7.2. Forma generală a polarogramei.

7.2. Analiza polarografică calitativă

Materialul care urmează să fie analizat se aduce în soluție, apoi i se adaugă de la caz la caz electrolit suport, după care se trasează polarograma propriu-zisă. Dacă în soluție se găsesc două substanțe polarografice active, acestea conduc în general, la obținerea a două unde. Prezența a două trepte poate fi însă determinată și de reducerea cantitativă a unui ion polivalent. Pentru determinarea naturii ionilor de determinat este necesară găsirea potențialului de semiundă, valoare caracteristică a unui anumit proces electrochimic. Pentru determinarea acestei valori se stabilește în primul rând valoarea curentului limită corespunzător procesului urmărit prin măsurarea înălțimii treptei obținute, (Fig. 7.3).

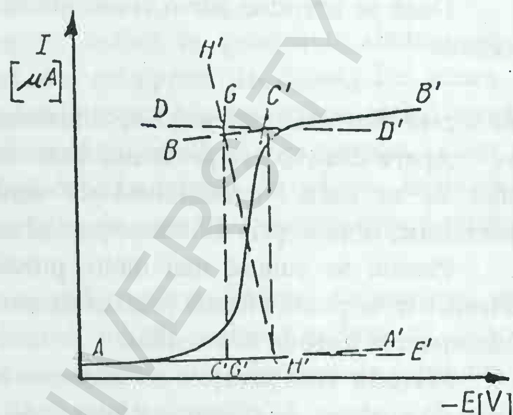


Fig. 7.3. Determinarea potențialului de semiundă și a valorii curentului de difuziune.

În cazul analizei mai multor ioni, dacă unul dintre aceștia se găsesc în concentrație mult mai mare decât ceilalți și au un potențial de semiundă mai pozitiv, acesta îngreunează mult determinarea ionilor care sunt în cantități mici față de cei de bază.

Astfel, de exemplu, la analiza unui oțel se va găsi o concentrație ridicată de ioni ferici care au $E_{1/2}$ = - 0,12 V și practic nu mai pot fi determinate alte componente. Aceste neajunsuri pot fi evitate dacă se separă componentul care interferează sub forma unui compus greu solubil, de exemplu, Fe^{3+} prin precipitarea cu $NH_3 + NH_4Cl$ la $Fe(OH)_3$, care se îndepărtează prin filtrare, iar Cu^{2+}, Ni^{2+} și alte elemente ce trec sub formă de complecși solubili, pot fi polarografiați obișnuit.

O altă condiție necesară pentru interpretarea corectă a polarogramei este aceea că în cazul mai multor componente, potențialul de semiundă al acestora trebuie să difere cu minimum 200 mV. În caz contrar, dacă valoarea acestor potențiale se găsește sub 150 mV, treptele corespunzătoare proceselor electrochimice ale celor două componente se contopesc de obicei într-una singură și interpretarea acesteia conduce la rezultate eronate. Pentru evitarea acestui neajuns, se procedează la mărirea rezoluției, respectiv a intervalului îngust în care are loc în mod obișnuit reducerea componentelor. Aceasta se realizează prin introducerea unui agent de complexare. La alegerea acestuia se ține cont de stabilitatea complecșilor care se formează, respectiv se caută ca valorile constantelor de stabilitate să difere cât mai mult.

Un exemplu reprezentativ este reducerea plumbului și zincului care nu pot fi determinate în prezența unor cantități mari de Fe^{3+} ($E_{1/2}$ = - 0,12 V), dar se pot determina după reducerea la Fe^{2+} pentru care $E_{1/2}$ = - 1,35 V. Se evită astfel, suprapunerea undei de reducere a Fe^{3+} peste undele Pb^{2+}, Zn^{2+} care apar astfel perfect conturate și ușor determinabile. După înlăturarea interferențelor respective se trasează experimental curbe I = f (E) în intervalul 0-2 V (interval în care se reduc aproape toate elementele) după care se determină potențialul de semiundă în funcție de care se identifică elementul respectiv pe baza datelor din tabele.

7.3. Analiza polarografică cantitativă

Analiza polarografică cantitativă are la bază relația următoare:

$$i_d = 607 \cdot n \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \qquad (7.3)$$

unde: i_d este intensitatea curentului de difuziune , μA;

n - numărul de electroni participanţi la procesul electrochimic;

C - concentraţia ionilor, milimoli/l;

D - constanta de difuziune a ionilor, cm^3/s;

m - debitul de scurgere al mercurului prin capilar, mg/s;

t - timpul de picurare, s.

Termenul $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ se numeşte constanta capilarei.

Dacă se introduc într-o constantă toate mărimile ce depind de condiţiile experimentale se obţine:

$$i_d = k \cdot c \qquad (7.4),$$

unde k este constanta curentului de difuziune, iar c este concentraţia ionilor de determinat.

Apare deci, o relaţie liniară între intensitatea curentului de difuziune şi concentraţia ionilor ce se reduc, condiţionată de deplasarea acestora sub influenţa unui gradient de concentraţie, obţinut prin difuziune pură şi nu prin migrare sub influenţa câmpului electric.

Practic se cunosc mai multe procedee de analiză cantitativă. Determinarea speciei electroactive se poate efectua prin următoarele procedee: metoda comparaţiei, metoda curbelor de etalonare şi metoda adaosurilor.

Metoda comparaţiei se foloseşte atunci când se cunoaşte aproximativ concentraţia soluţiei de analizat. Se pregăteşte în aceleaşi condiţii o soluţie etalon de concentraţie cunoscută şi apropiată de a celei de analizat. Se determină înălţimile treptelor polarografice obţinute.

Determinarea concentraţiei se face prin măsurarea înălţimii (h) a treptei polarografice a soluţiei de analizat (h_x) şi a soluţiei etalon (h_{et}). Concentraţia în elementul de analizat se calculează după relaţia:

$$M\% = \frac{h_x \cdot c_{et} \cdot R}{h_{et} \cdot m \cdot 1000} \cdot 100 \qquad (7.5)$$

unde: M este elementul de dozat în procente %;

h_x, h_{et} - înălţimile treptelor polarografice ale probei de analizat şi ale etalonului, mm;

c_{et} - concentraţia soluţiei etalon, g/cm^3;

R - raportul dintre volumul soluţiei din balonul cotat şi cota luată în lucru (diluţia);

m - masa probei luată la determinare (mg).

Metoda curbelor de etalonare se bazează pe o construcţie a graficului de variaţie a curentului de difuzie, respectiv al înălţimii treptei polarografice, în funcţie de diverse concentraţii ale speciei electroactive de dozat în domeniul de concentraţie al probelor de analizat, (Fig. 7.4).

În general în cazul unei proporţionalităţi directe a curentului limită în funcţie de potenţial, se obţine o dependenţă liniară, dreapta „a", trecând prin originea graficului de etalonare. Soluţiile standard şi probele de analizat trebuie să aibă aceeaşi compoziţie în ce priveşte electrolitul de bază şi toţi ceilalţi componenţi adăugaţi. La determinarea cantitativă, nu este necesară

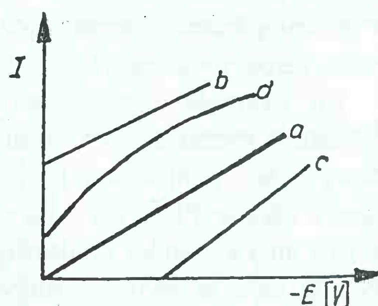


Fig. 7.4. Diverse tipuri de curbe de etalonare utilizate în analiza cantitativă, I-intensitatea curentului de difuzie, -E-potenţialul de semiundă, (Lupu et al. 1986).

trasarea polarogramei, ci numai măsurarea curentului de difuziune. Cu ajutorul curbelor de etalonare se determină direct concentrația probei de analizat, cunoscându-se înălțimea treptei polarografice.

Apar în unele cazuri abateri de la proporționalitate. Astfel, dacă dependența $i_d = f(c)$ este reprezentată de o dreaptă care taie axa ordonatelor la valori pozitive ale acesteia, dreapta „b" indică o suprapunere peste treapta ionului analizat, care se reduce la potențial mai pozitiv. În asemenea cazuri este vorba de treapta oxigenului. Eliminarea acestei perturbații se face prin îndepărtarea ionului perturbant din soluția de analizat. Dacă este o dependență liniară care taie axa ordonatelor la valori mai negative ale acesteia, curba „c", indică o perturbare a proporționalității directe, în domeniul concentrațiilor mici.

Dacă avem variații după o curbă d, aceasta indică în general o abatere de la proporționalitate în domeniul concentrațiilor mari ale substanței de dozat. De aceea se recomandă a se folosi soluții diluate. Prin această metodă se pot efectua determinări și în cazul nerespectării riguroase a proporționalității între concentrația limită și concentrația ionilor de dozat. Metoda poate fi aplicată și în intervale largi de concentrații. În tehnica analitică se impune însă menținerea riguroasă a condițiilor de lucru în care se trasează polarogramele, respectiv menținerea constantă a compoziției soluțiilor.

Metoda adausurilor se bazează pe trasarea polarogramei soluției de analizat, apoi acestei soluții i se adaugă cantități cunoscute dintr-o soluție etalon, trasându-se o nouă polarogramă. Din variația curentului de difuziune în urma adaosului cunoscut de substanța de dozat se poate calcula concentrația sa în proba inițială cu ajutorul relației:

$$c_x = \frac{V_{et} \cdot c_{et} \cdot h_x}{h_{tot} \cdot (V_x + V_{et}) - V_x \cdot h_x} \qquad (7.6)$$

în care: V_x și V_{et} sunt volumul soluției de analizat, respectiv a soluției etalon;

h_{tot} - înălțimea treptei polarografice a soluției după adăugarea cantității cunoscute de soluție etalon;

c_{et} - concentrația ionilor de dozat în soluția etalon.

Această metodă necesită obținerea a două polarograme, independent de condițiile de funcționare a capilarei, dar presupune o menținere riguroasă a proporționalității $i_d = f(c)$.

7.4. Aparatura în analiza polarografică

Aparatura polarografică cuprinde două părți principale: celula polarografică cu dispozitivul de alimentare cu mercur a capilarei și sistemul electric de asigurare a potențialului și de măsurare a curentului.

Celulele polarografice sunt construite în diverse tipuri, toate au mercur în partea de jos drept contraelectrod și un lăcaș pentru plasarea electrodului de referință, (Fig. 7.5).

Electrodul de lucru cel mai des folosit este electrodul picurător de mercur, EPM. Acest electrod constă dintr-o capilară cu diametrul interior între 0,05 și 0,10 mm prin care se scurge mercur într-un rezervor, formând picături uniforme la intervale egale între 3 și 6 secunde. Principalele caracteristici ale EPM sunt:

- are o suprafață mică și polarizează ușor;
- suprafața se reînnoiește periodic, fenomenele decurg neinfluențate de cele care au avut loc pe picătura precedentă;
- curentul de electroliză este foarte slab de ordinul microamperilor, deci cantitatea de

substanţă ce se transformă este neînsemnată, determinarea poate fi deci repetată;

- mercurul este suficient de inert din punct de vedere chimic, asigurând decurgerea nestânjenită a proceselor anodice şi catodice.

Aparatele automate sunt tot mai mult utilizate. O dată cu dezvoltarea amplificatoarelor operaţionale s-au pus la punct sisteme polarografice fără părţi mecanice mobile, tensiunea se menţine constantă cu ajutorul unui potenţiostat, iar curentul este în prealabil amplificat, astfel încât măsurarea se poate face cu instrumente obişnuite, înregistratoare de tensiune sau înregistratoare x - y.

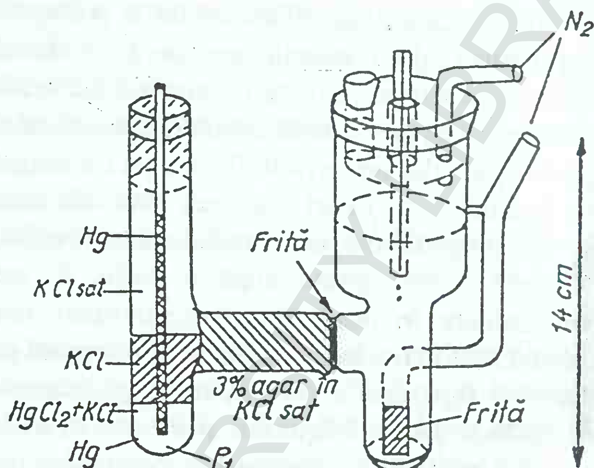


Fig. 7.5. Celula polarografică cu electrod picurător de mercur (EPM).

Reprezentarea schematică a unui polarograf cu amplificatoare operaţionale este redată în figura 7.6. Tensiunea crescândă ce se aplică celulei este furnizată de un generator de pantă şi un potenţiostat. Generatorul de pantă modifică mereu tensiunea de referinţă aplicată potenţiostatului, astfel încât tensiunea de ieşire a acestuia creşte uniform fără a fi influenţată de variaţiile curentului ce trece prin celulă. O sursă de tensiune reglabilă aplicată potenţialului permite ca la nevoie polarograma să fie înregistrată începând nu de la zero, ci de la un potenţial iniţial, stabilit de operator. Curentul ce trece prin celula de electroliză este măsurat de un sistem de amplificare care permite şi compensarea pentru curentul de fond al celulei.

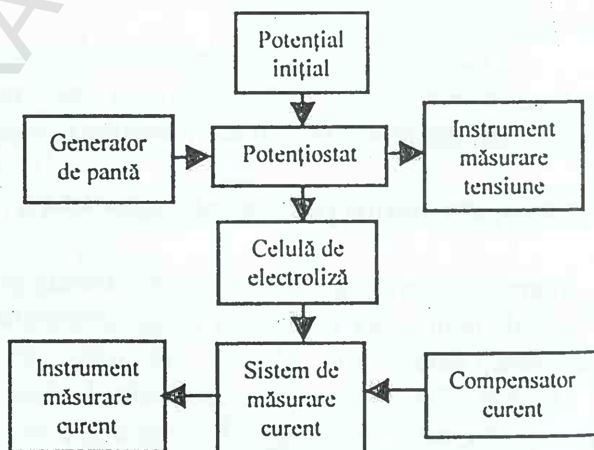


Fig. 7.6. Schema bloc a unui polarograf cu amplificatoare operaţionale.

În figura 7.7 este prezentată o schemă electrică mai detaliată a polarografului. Elementele diagramei bloc pot fi regăsite în această schemă. Generatorul de pantă este un integrator AO1, la intrarea căruia se aplică o tensiune constantă, V_B, printr-o rezistenţă variabilă, R_B. Din circuitul de integrare mai face parte şi condensatorul, C. Comutatorul, K, are rolul de a permite integrarea, respectiv generarea unei tensiuni crescânde, numai în răstimpul când este deschis. Închiderea lui K duce la descărcarea condensatorului prin rezistenţa R_D, reducând tensiunea de ieşire la zero. Viteza de baleiaj poate fi selectată alegând diferite valori

pentru R_B. Acestea pot fi calculate, plecând de la ecuația integratorului:

$$V_0 = -\frac{1}{RC}\int_0^t V_{in}dt \qquad (7.7)$$

Având o tensiune de intrare constantă $V_{in} = V_B$, panta S generată de integrator va fi:

$$S = \frac{V_B}{RC}\cdot 60V/\min \qquad (7.8)$$

Dacă se lucrează cu C = 10 μF și V_B = 0,5 V, care constituie valori tipice pentru un astfel de integrator, rezultă că luând valorile rezistenței R_B de la 15 MΩ se obțin viteze de baleiaj a tensiunii între 0,2 și 20 V/min.

Potențiostatul este format din amplificatorul AO2, ca amplificator de control și AO3 ca repertor de tensiune. Alegând R_{in} = 1 MΩ și R_F = 100 kΩ viteza de baleiaj este redusă de zece ori, astfel mergând pe linia exemplului de mai sus, operatorul dispune de o gamă cuprinsă între 0,02 V/min și 2 V/min, ceea ce corespunde celor mai frecvente necesități.

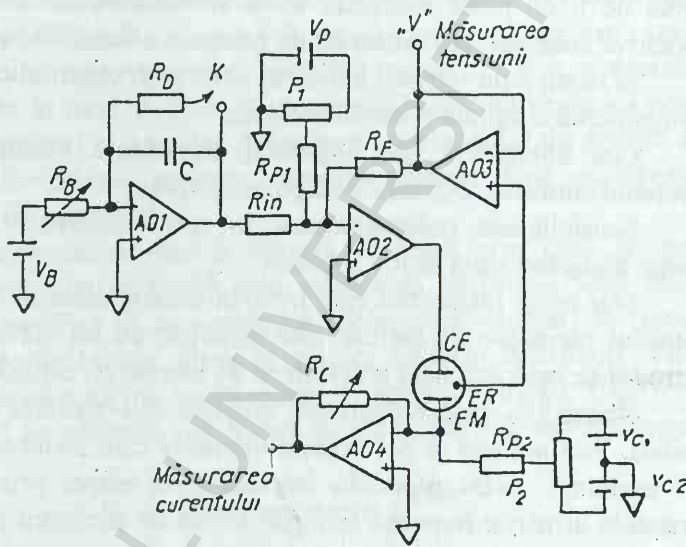


Fig. 7.7. Schema electrică detaliată a polarografului cu amplificatoare operaționale, (din Lupu et al. 1986).

Tensiunea între electrodul de referință și cel de măsurat se poate determina cel mai convenabil la ieșirea lui AO3, în punctul notat cu V. Sursa, V_p, potențiometrul P_1 și rezistența, R_{p1}, formează o sursă reglabilă care fiind conectată la intrarea inversoare a lui AO2, dă posibilitatea prestabilirii nivelului tensiunii de ieșire a potențiostatului.

Circuitul celulei polarografice se închide la masă prin punctul sumator al amplificatorului AO1 care este un conversor curent-tensiune. Tensiunea de ieșire a acestui amplificator este direct proporțională cu curentul de intrare și în consecință cu curentul prin celulă. Alegerea unor valori în trepte R_C, face ca să se poată măsura curentul pe un domeniu foarte larg. Comutând R_C între 1 kΩ și 10 MΩ se pot măsura curenți între 0,1 μA și 1000 μA la un instrument cu deflecție totală de 1 V. Sistemul format din V_{C1}, V_{C2}, P_2, și R_{P2} furnizează un curent suplimentar atât în domeniul pozitiv cât și negativ pentru a putea compensa curentul de fond al celulei și a aduce instrumentul de măsură la zero.

Cele două mărimi, tensiunea și curentul se pot măsura separat cu instrumente diferite. Întrucât tensiunea variază uniform în timp se obișnuiește ca la ieșirea intensității (I) să fie cuplat cu un înregistrator care înregistrează curentul în timp. Având calibrată viteza de baleiaj se poate ușor corela timpul cu tensiunea obținându-se curbele polarografice în mod direct. Mai elegantă este utilizarea unui înregistrator x-y, în acest caz ieșirea V fiind legată la x și I la y.

Tehnicile polarografice mai noi au ca scop mărirea vitezei, sensibilității și rezoluției determinărilor. Dintre acestea se menționează tast-polarografia și polarografia rapidă.

Caracteristica tast-polarografiei este aceea că măsurarea intensității curentului se face numai într-un interval foarte mic de timp cu puțin înaintea desprinderii picăturii de mercur. În acest stadiu variațiile de intensitate sunt minime reducându-se în neregularitățile curbei polarografice.

În cazul polarografiei rapide, viteza de picurare ridicată este asigurată de dispozitive mecanice. Pentru o viteză de 5 picături pe secundă durata de înregistrare a unei polarograme scade de 5 la 10 min la 30-60 secunde.

Tendința actuală a metodelor polarografice este folosirea supraputerii unor forme diverse de undă peste tensiunea liniar crescătoare. În acest sens au fost create o serie de dispozitive analoage sau numerice de generare a funcțiilor, de tensiune, (Lupu et al. 1986).

În cazul polarografiei în curent alternativ, curentul ce trece prin celula polarografică are o componentă continuă și alta alternativă.

Cea alternativă este separată, amplificată, redresată și înregistrată în funcție de potențialul continuu, obținându-se polarograma.

Sensibilitatea polarogramelor în curent alternativ este mult îmbunătățită, limita de detecție ajungând până la 10^{-9} mol/dm^3.

Mai puțin răspândită este metoda oscilografică în curent alternativ. Conform acesteia electrodul picurător de mercur este polarizat cu un curent sinusoidal de mare amplitudine, electrodul de referință fiind un electrod de mercur cu suprafață mare.

Voltmetria prin redizolvare anodică este metoda de analiză electrochimică cea mai sensibilă. Prin aceasta se pot detecta elemente care formează amalgam până la concentrația de 10^{-10} mol/dm^3. Acest procedeu implică două etape: prima de electroliză, în timpul căreia elementele urmărite în probă trec sub formă de amalgam și a doua de redizolvare cu ajutorul unor tensiuni pozitive liniar crescătoare.

Polarografia s-a impus și ca o metodă de analiză în flux, folosind celule polarografice de construcție specială.

În scopul generării formelor de undă complete, necesare în tehnicile moderne de polarografie, precum și pentru prelevarea datelor rezultate, se folosesc în prezent sisteme bazate pe calculatoare electronice sau microprocesoare.

Concentrațiile uzuale determinate polarografic sunt de ordinul 10^{-3} și 10^{-5} mol/dm^3, scăderea limitei de detecție este împiedicată de curentul rezidual. Efectul acestuia poate fi redus prin folosirea unei tehnici mai complexe, cum ar fi polarografia în undă pătratică sau prin impulsuri.

Capitolul 8. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

8.1. Principii generale

Spectrometria de absorbție atomică este o tehnică de analiză utilizată în mod frecvent în practica analitică. Este o tehnică rapidă de analiză ce se utilizează pentru analiza minereurilor și rocilor, pentru analiza concentratelor, zgurilor, pulberilor, și a materialelor metalice. De asemenea este utilizată în mod frecvent în domeniul protecției mediului pentru analiza solurilor, a depunerilor de pulberi și a apelor. Construcția instalațiilor de analiză este foarte complexă, acestea se modernizează continuu, sistemul analitic fiind automatizat, inclusiv afișarea și calculul curbelor de corelație.

Spectrometria de absorbție atomică este o tehnică analitică prin care se poate determina concentrația unui element dintr-o probă prin măsurarea absorbției unei radiații electromagnetice de o frecvență specifică și caracteristică elementului studiat, la trecerea acestuia printr-un mediu, care conține atomi liberi ai probei uniform distribuiți. Pentru realizarea acestei practici analitice se parcurg mai multe etape, (Cordoș și Manoliu, 1984).

Proba de analizat trebuie să fie obținută sub formă de atomi liberi în stare energetică fundamentală.

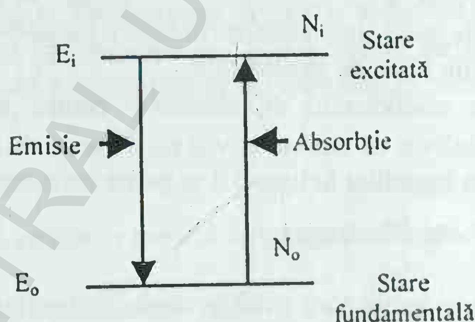


Fig. 8.1. Nivele de energie pentru o linie de rezonanță (din Cordoș și Manoliu 1984).

Atomii liberi ai unui element din proba de analizat pot absorbi radiațiile electromagnetice care au frecvențe egale cu radiațiile ce pot fi emise de atomii acelui element, (Fig. 8.1). Frecvența ν, respectiv lungimea de undă λ a radiațiilor absorbite, respectiv emise sunt date de relația:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \quad (8.1)$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \quad (8.2)$$

unde: ΔE reprezintă diferența între două nivele energetice, fundamental, cu energia E_0 și excitat cu energia E_i;

h - constanta lui Planck;

c - viteza luminii.

În spectrometria de absorbție atomică, prezintă interes numai absorbția fotonilor,

respectiv trecerea de la nivelul energetic fundamental la cel excitat.

Absorbţia de energie pentru trecerea unui atom din stare fundamentală într-o stare excitată se numeşte absorbţie de rezonanţă. Absorbţia de rezonanţă depinde de modul în care sunt populate cu electroni nivelele de energie fundamentală ale atomilor. La echilibrul termodinamic, popularea relativă a unui nivel energetic I, al atomilor este dată de legea lui Boltzmann:

$$N_i = N_0 \frac{g_i}{g_0} \cdot e^{-E_i / k_B T} \qquad (8.3)$$

unde: N_i şi N_0 reprezintă numărul atomilor ce se găsesc pe nivelul energetic I, respectiv pe nivelul fundamental 0;

E_i - energia de excitare;

k_B - constanta lui Boltzmann;

T - temperatura absolută;

g_i şi g_0 - ponderea statistică a nivelelor I şi 0.

Conform relaţiei (8.3), fracţiunea atomilor excitaţi creşte cu temperatura şi va fi cu atât mai mare cu cât energia de excitare E_i va fi mai mică.

Atomii elementului de dozat din probă aduşi în stare energetică fundamentală absorb radiaţia de rezonanţă caracteristică. Această radiaţie este absorbită şi, ca urmare, intensitatea radiaţiei care străbate flacăra se micşorează. Intensitatea radiaţiei absorbite este proporţională cu numărul atomilor prezenţi în flacără.

Întocmai ca şi absorbţia moleculară, absorbţia atomică urmează legea lui Lambert-Beer, care se exprimă prin relaţia (8.4):

$$I_\nu = I_0 \cdot e^{-k\nu \cdot l} \qquad (8.4),$$ în care:

- I_ν şi I_0 sunt intensităţile radiaţiei monocromatice, înainte şi după parcurgerea stratului cu N atomi liberi de grosimea l;

- k_ν este coeficientul de absorbţie pentru frecvenţa ν şi k_ν depinde numai de proprietăţile mediului şi de frecvenţa ν şi nu depinde de I_ν şi I_0.

Trecând la logaritmi în baza 10 se poate scrie expresia coeficientului de absorbţie:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_\nu} = 0434 k_\nu l \qquad (8.5)$$

Aceste consideraţii sunt valabile numai în cazul unei radiaţii monocromatice.

Aplicabilitatea absorbţiei atomice ca tehnică analitică depinde de relaţia între lărgimea benzii de absorbţie şi lărgimea benzii radiaţiei emise de sursă. Liniile spectrale emise de o sursă nu conţin numai radiaţii de o singură frecvenţă, deci nu sunt strict monocromatice, (datorită unor efecte cum ar fi: lărgirea naturală, efectul Doppler, lărgirea prin impact). Reprezentând intensitatea unei linii emise în funcţie de lungimea de undă sau de frecvenţă, se obţine profilul liniei emise, (Cordoş şi Manoliu 1984), (Fig. 8.2,a). În mod similar reprezentarea transmisiei în funcţie de aceiaşi parametri indică profilul liniei de absorbţie, (Fig. 8.2,b).

Aceste profile se caracterizează prin „semilărgimea liniei", definită în cazul emisiei ca lărgimea profilului la jumătatea valorii maxime a intensităţii, în cazul absorbţiei prin lărgimea la jumătatea diferenţei 1 - T_{min}. Exprimarea semilărgimii liniei se face fie în unităţi de lungime de undă (Δλ), fie de frecvenţă (Δν), după cum se vede în figura 8.2. Sensibilitatea unei măsurători de absorbţie atomică este condiţionată de raportul dintre semilărgimea liniei de absorbţie şi lărgirea benzii spectrale absorbite de către atomii liberi ai probei.

Pentru liniile spectrale reale trebuie deci ţinut cont de faptul că, k_ν variază cu lungimea de undă iar efectul de absorbţie observat este un efect integrat pe un anumit interval de frecvenţă. Se poate demonstra totuşi că efectuând măsurătorile în centrul liniei spectrale la ν_0 sau λ_0 relaţia (8.4) îşi păstrează valabilitatea. Valoarea lui k_ν variază cu ν întrucât linia de absorbţie are o lăţime finită, dar conform teoriei clasice a dispersiei, absorbţia integrată ($\int k_\nu d\nu$) este dată de relaţia:

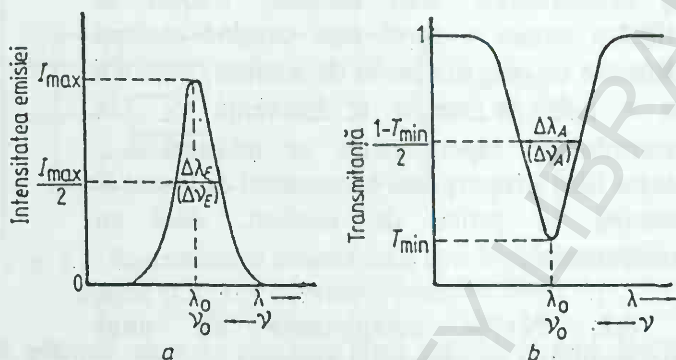


Fig. 8.2. Reprezentarea profilului liniei de emisie (a) şi a liniei de absorbţie (b), (Cordoş şi Manoliu 1984).

$$\int k_\nu d\nu = \frac{\pi e^2}{m \cdot c} \cdot N_\nu \cdot f \quad (8.6)$$

în care : e - este sarcina electronului;

m - masa electronului ;

c - viteza luminii;

N_ν - numărul de atomi pe cm^3 capabili de a absorbi radiaţia de frecvenţă ν;

f - numărul mediu de electroni pe atom capabili de a fi excitaţi de radiaţia incidentă.

Dacă se cunoaşte dependenţa lui k_ν de lungimea de undă, atunci se poate calcula cu exactitate dependenţa între coeficientul de absorbţie la ν_0 şi numărul de atomi absorbanţi. Pentru simplitate, se va considera un profil de absorbţie de tip Doppler. În acest caz:

$$k_\nu = k_{\nu 0} e^{-4\left[\frac{\nu-\nu_0}{\Delta\nu_D}\right]^2 \cdot \ln 2} \quad (8.7)$$

unde $k_{\nu o}$ este coeficientul de absorbţie în centrul liniei spectrale, iar $\Delta\nu_D$ semilărgimea Doppler.

Valoarea integrată a coeficientului de absorbţie va fi:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} k_\nu d_\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} k_{\nu o} \cdot e^{-4\ln 2\left[\frac{\nu-\nu_0}{\Delta\nu_D}\right]^2} d\nu = \frac{1}{2} k_{\nu o} \Delta\nu_D \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \quad (8.8)$$

Considerând ecuaţia (8.6) obţinem pentru $k\nu_0$:

$$k_{\nu o} = \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{mc\Delta\nu_0} e^2 Nf = 8{,}25 \cdot 10^{-13} \cdot \frac{Nf}{N\nu_D} \quad (8.9)$$

Relaţia (8.9) evidenţiază liniaritatea între coeficientul de absorbţie în centrul liniei şi numărul de atomi absorbanţi pe unitatea de volum. Aceasta face ca relaţia (8.4) să rămână valabilă şi dacă se utilizează în determinări $k_{\nu o}$ în loc de k_ν, respectiv dacă măsurătorile se fac la ν_0 sau λ_0. Pentru a obţine pe $k_{\nu o}$ este necesar să se treacă prin mediul de absorbţie o radiaţie de frecvenţă strict centrată pe frecvenţa de absorbţie ν_0 şi a cărei semilărgime $\Delta\nu_0$ este mică, comparativ cu cea a absorbţiei, (Fig. 8.3).

Se ştie că frecvenţele centrate ale absorbţiei şi ale emisiei pentru aceleaşi elemente coincid.

Deci pentru a măsura pe k_{ν_0} la o frecvență ν_0 caracteristică unui element, trebuie să utilizăm numai o sursă care conține aceleași elemente cu cele din proba de analizat, pentru a da o linie de emisie la frecvența ν_0. În determinările experimentale se măsoară k_{ν_0}, acesta fiind proporțional cu numărul de atomi N prezenți în proba de analizat, deci cu concentrația.

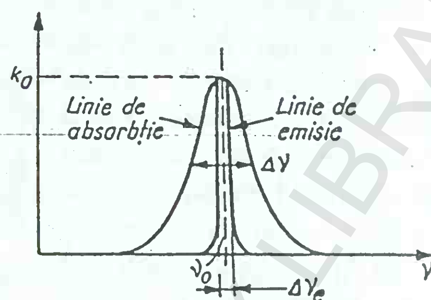


Fig. 8.3. Compararea între profilele liniei de absorbție și de emisie pentru valoarea măsurată a lui k_0, (din Lupu et al. 1986).

8.2. Părțile componente ale unui spectrometru de absorbție atomică

În principiu toate spectrometrele de absorbție atomică sunt alcătuite din aceleași părți componente: sursa de radiații, cuva cu atomi, dispozitivele de selectare a lungimii de undă, sistemul de fotodetecție și unitatea de măsurare a fotocurentului, prelucrare a informației obținute și afișaj al rezultatului, (Fig. 8.4). La spectrometrele de fluorescență atomică sursa este orientată perpendicular pe axa optică a sistemului rezervor de atomi și dispozitivului de izolare a lungimii de undă. În continuare vor fi prezentate principalele părți componente și rolul acestora în tehnica analitică de absorbție atomică.

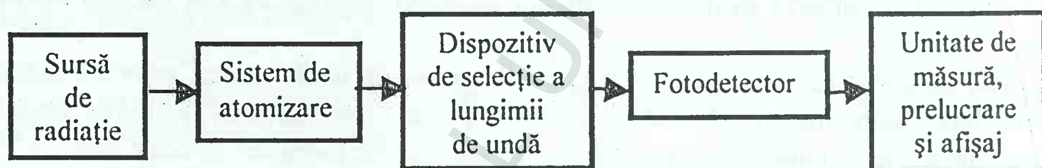


Fig. 8.4. Schema bloc a spectrometrului de absorbție atomică, (Cordoș și Manoliu 1984).

8.2.1. Sursa de radiații

Sursa de radiații este acea parte instrumentală care are sarcina de a asigura o radiație stabilă. În absorbția atomică obținerea unui semnal măsurabil este condiționată de o semilărgime cât mai mică a liniei de emisie. Sursa de excitare trebuie să fie cât mai intensă, deoarece în domeniul concentrațiilor întâlnite frecvent există o proporționalitate, între semnalul emis și radiația incidentă. De asemenea sursa trebuie să prezinte o bună stabilitate. Principalele surse utilizate sunt lampa cu catod cavitar (L.C.C.), lampa cu catod cavitar de mare intensitate, lampa cu descărcare fără electrozi (L.D.F.E.), lampa cu descărcare în vapori, lasserul și sursele continue.

Cea mai utilizată sursă de radiații o reprezintă lampa cu catod cavitar. Emisia realizată de această lampă este stabilă și suficient de intensă, lărgimea zonei de rezonanță este foarte îngustă, iar timpul util de folosire este mare, de ordinul a 1000 ore. Aceasta constă din doi electrozi dispuși într-un tub de sticlă prevăzut cu o fereastră de cuarț, (Fig. 8.5). Anodul este un filament de W sau Ni, iar catodul, este construit din elementul ce trebuie analizat având forma unui tub închis la un capăt. Tubul este umplut cu un gaz nobil (argon sau neon) aflat la presiune scăzută, iar între cei doi electrozi se aplică o tensiune de 200-500 V. Tensiunea de lucru a lămpilor cu catod cavitar este în funcție de natura gazului de umplere și a materialului din care este constituit catodul, fiind relativ independentă de curent.

În tub, datorită descărcării, apar ioni ai gazului nobil, care bombardează catodul şi expulzează atomi din suprafaţa acestuia. Ciocniri ulterioare între atomii expulzaţi, aflaţi în spaţiul din interiorul catodului şi ionii ce se îndreaptă spre acesta, vor da naştere la atomi excitaţi, care vor emite radiaţii caracteristice. Spectrul rezultat este un spectru de scânteie. Liniile ionice apar deoarece câmpul electric din interiorul catodului este foarte aproape de zero, ceea ce permite acumularea unor mari concentraţii ionice.

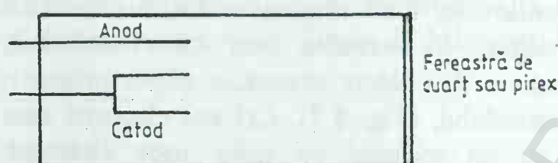


Fig. 8.5. Reprezentarea schematică a unei lămpi cu catod cavitar (L.C.C.), (Cordoş şi Manoliu 1984).

Deoarece lămpile cu catod cavitar au un preţ de cost ridicat şi nu pot fi folosite decât la analiza unui singur element s-a trecut la construcţia lămpilor multielemente. Acestea au un catod fabricat dintr-un aliaj sau sunt dotate cu mai mulţi catozi, dispuşi concentric în jurul anodului, astfel încât cu o singură lampă pot fi analizate mai multe elemente. Se fabrică în mod curent peste 30 de tipuri de astfel de elemente. Combinaţiile cele mai frecvente ale catodului sunt: Ca – Mg – Al, Ba – Ca – Sr, Fe – Cu–Mn, Cu–Zn–Pb– Sn, Cu – Zn – Pb – Cd, Cr – Co – Ni, Cr – Co – Cu – Fe – Mn – Ni.

Aceste lămpi prezintă şi unele inconveniente. Datorită volatilizării diferite a elementelor din care este construit catodul (de exemplu un aliaj de Cu, Zn şi Pb) se constată uneori că intensitatea liniilor pentru unul din elemente este prea scăzută (în acest caz pentru Zn) din cauza volatilităţii mai scăzute a elementului.

Creşterea curentului de alimentare a lămpii are ca efect creşterea intensităţii acesteia care este însoţită însă de o lărgire a liniilor de rezonanţă admise, de apariţia unor linii corespunzătoare unor nivele excitate şi uneori de fenomenul de autoabsorbţie. Autoabsorbţia este datorată atomilor neexcitaţi care apar ca vapori în lampa cu catod cavitar şi produc absorbţii ale unei părţi a radiaţiei emise de atomii excitaţi, astfel că rezultă o linie cu profilul celei redate în figura 8.6.

Lămpile cu catod cavitar, alimentate cu curenţi de până la 20 mA, satisfac pe deplin necesităţile absorbţiei atomice. Pentru a spori intensitatea radiaţiei lămpii cu catod cavitar aceasta a fost dotată cu doi electrozi auxiliari, dispuşi în interiorul unor tuburi de sticlă. Tuburile au practicată câte o fantă deasupra catodului, iar electrozii auxiliari sunt acoperiţi cu un material ce emite uşor electroni. S-a realizat astfel lampa cu catod cavitar de mare intensitate. La trecerea curentului, între anod şi catod se formează un nor de vapori atomici în jurul catodului. În acest moment are loc o descărcare şi în electrozii auxiliari, care se produce la o tensiune mai scăzută, dar de mare intensitate. Aceasta produce o mare densitate de electroni care se ciocnesc cu atomii din norul aflat în faţa catodului. Energia furnizată de descărcarea auxiliară duce la creşterea intensităţii liniilor atomice,

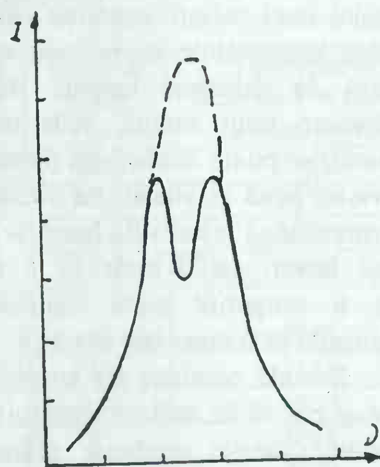


Fig. 8.6. Profilul unei linii cu autoabsorbţie. I-intensitatea emisiei ν-frecvenţa.

fără a accentua cu nimic liniile ionice.

Lămpile de mare intensitate sunt similare cu cele convenționale, fiind constituite din doi electrozi auxiliari, dispuşi în interiorul unor tuburi de sticlă, care au câte o deschidere situată la câțiva milimetri deasupra catodului, (Fig. 8.7). Cei doi electrozi sunt acoperiți cu un material ce emite uşor electroni. Lămpile de mare intensitate sunt foarte utile în absorbția atomică, deoarece spectrul lor cu linii de rezonanță este mult mai intens decât restul liniilor.

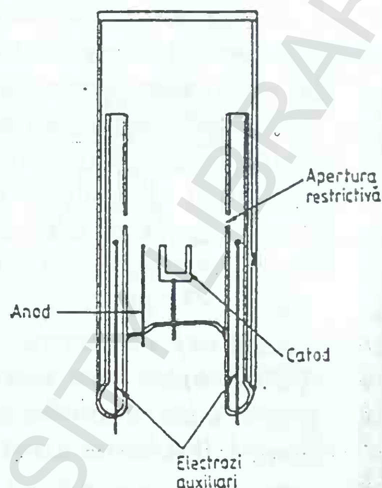


Fig. 8.7. - Schema unei lămpi cu catod cavitar de mare intensitate, (Cardoş şi Manoliu 1984).

Lampa cu descărcare fără electrozi (LDFE) a fost construită pentru analiza simultană a mai multor elemente. Ea este o sursă în care energia necesară descărcării este asigurată de un câmp de microunde.

Lămpile cu descărcare în vapori au o radiație foarte intensă. Ele permit obținerea spectrelor de emisie pentru gaze şi metale volatile. O astfel de lampă este constituită dintr-un tub închis în care este introdusă o cantitate oarecare din metalul al cărui spectru urmează să fie obținut, (Fig. 8.8). În acest tub sunt doi electrozi care încălzesc metalul pe care îl evaporă, apoi acesta serveşte drept electrozi de descărcare prin vaporii astfel formați. Tubul interior este închis într-un tub exterior care constituie atât un suport mecanic cât şi o barieră împotriva pierderilor de căldură. Materialul din care sunt constituite tuburile trebuie să fie transparent la radiațiile emise în urma descărcării. Lămpile cu descărcare în vapori sunt confecționate pentru: Na, K, Rb, Cs, Hg, Cd, Zn, Te. Costul lor este scăzut, dar sunt disponibile numai pentru un număr redus de elemente şi linii spectrale.

Lasserul poate fi utilizat ca sursă de radiații în practica analizei de absorbție atomică. Lasserul este totuşi utilizat în unele cazuri deoarece oferă posibilitatea selectării lungimii de undă. Prezintă avantajul unei radiații coerente care dă posibilitatea utilizării unor celule cu reflexie multiplă mai puțin afectată de dispersia luminii. Aceasta conferă o sensibilitate mult mărită. Prin utilizarea lasserilor coloranți, se poate acoperi un domeniu spectral de la ultraviolet până la vizibil. Pe măsura descoperirii de noi materiale şi tehnici de lucru se vor putea realiza radiații lasser, astfel încât cu o singură sursă vor putea fi acoperite toate elementele care pot fi determinate prin absorbție atomică.

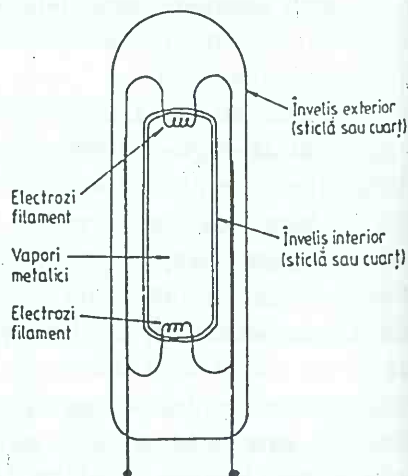


Fig. 8.8. Lampa cu descărcare în vapori, (Cardoş şi Manoliu 1984).

Sursele continue au avantajul că sunt foarte ieftine şi pot să fie utilizate pentru un număr mare de elemente. Sursele continue utilizate de absorbția atomică sunt reprezentate prin: lămpi cu filament de wolfram, lămpi de hidrogen, lămpi cu xenon, (Lupu et al. 1986). Utilizarea unei surse continue în locul uneia de linii, presupune existența unui monocromator cu o mare putere de rezoluție. De asemenea, sursa trebuie să fie suficient de intensă pentru ca în banda de

transmisie foarte îngustă a monocromatorului să furnizeze suficientă energie pentru a realiza un raport semnal/zgomot acceptabil. Au dezavantajul că produc un raport semnal/zgomot destul de ridicat. Sursele continue sunt frecvent utilizate în absorbția atomică în domeniul vizibil (lampa cu filament de wolfram) și domeniul ultraviolet (lampa de hidrogen, lampa cu xenon).

8.2.2. Modalități de atomizare a probei

Transformarea substanței de analizat în atomi în stare energetică fundamentală, capabili să absoarbă radiația de frecvență caracteristică, reprezintă o fază importantă a analizei. Populația de atomi liberi din soluția ce urmează să fie analizată se poate obține fie utilizând flacăra, fie prin alte procedee, mai ales pentru analiza elementelor volatile. Practica analitică a dovedit că mijlocul de atomizare cel mai practic, atât din punct de vedere al eficienței cât și al prețului de cost, este flacăra.

8.2.2.1. Atomizarea cu flacără

Atomizarea prin flacără este o metodă foarte frecvent utilizată în absorbția atomică. Zona de echilibru a flăcării reprezintă o sursă de atomi și un spațiu în care aceștia sunt conținuți. Aceasta constituie o „cuvă dinamică" în care atomi liberi sunt mereu formați, iar cei deja formați părăsesc spațiul flăcării. Flacăra se obține printr-un proces de ardere continuă, care implică un combustibil și un oxidant. Între aceștia există o reacție puternic exotermă, care conduce la o temperatură ridicată și o emisie de radiații în spațiul de ardere. Pentru a realiza o populație constantă de atomi în timpul efectuării analizei și pentru a obține o bună selectivitate și sensibilitate a acesteia, flacăra trebuie să îndeplinească următoarele cerințe:

- să aibă stabilitate;
- să fie reproductibilă;
- radiația de fond să fie cât mai mică;
- difuzia prin reflexie să fie minimă;
- să absoarbă cât mai puțin.

Tabelul 8.1. Caracteristicile de combustie a câtorva combinații combustibil-oxidant utilizate în spectrometria în flacără, (după Matei 1990)

Amestecul combustibil-oxidant	Intervalul de inflamabilitate (% volum combustibil)	Temperatura de aprindere (°K)	Viteza de ardere (cm/s)	Temperatura dezvoltată în flacără laminară (°K)
Hidrogen-aer	4 – 75	803	310	2318
Hidrogen-oxigen	4 – 94	723	1400	2933
Acetilenă-aer	2,5 – 80	623	158	2500
Acetilenă-oxigen	2,0 – 95	608	1140	3160
Acetilenă-protoxid de azot	2,2 – 67	–	87	2990
Metan-aer	5,3 – 15	918	45	2148
Metan-oxigen	5,1 – 61	918	450	2950
Propan-aer	2,1 – 94	510	82	2198
Propan-oxigen	–	490	–	3123

Pentru efectuarea unei analize foarte bune flacăra trebuie să varieze foarte puțin. Variația flăcării se poate datora naturii combustibilului și a oxidantului, de modul de curgere a

gazelor (laminare şi turbulente) prin conducte şi de modul de amestecare a acestora (cu gaze preamestecate sau nepreamestecate) în arzător.

În spectrometria de absorbţie atomică cel mai frecvent se utilizează flacăra cu gaze preamestecate şi regim de curgere laminar. Caracteristicile de combustie ale unor combinaţii de combustibil şi oxidant sunt redate în tabelul 8.1.

Flacăra se obţine prin arderea gazelor combustibile într-o instalaţie specială numită arzător. Fiecare instalaţie analitică este dotată cu un arzător, care este astfel construit încât permite introducerea în flacără a probei (soluţie), adusă sub formă de aerosol cu ajutorul unui sistem de nebulizare. Arzătoarele sunt dispozitive care permit unei flăcări aducerea în contact a combustibilului cu oxidantul. În fapt arzătorul şi nebulizatorul constituie o unică piesă funcţională, (Fig. 8.9).

Prin construcţia lor asemenea arzătoare includ un sistem de nebulizare, o cameră de amestecare şi un cap cu orificii sau fante prin care ies gazele ce alimentează flacăra. Aerosolul format în urma operaţiei de nebulizare este amestecat în camera de amestecare cu combustibil şi eventual cu o cantitate suplimentară de oxidant, pentru a se realiza compoziţia necesară arderii. Presiunea din interiorul camerei de amestecare trebuie să fie suficient de mare astfel încât gazele să părăsească arzătorul cu viteză adecvată menţinerii flăcării.

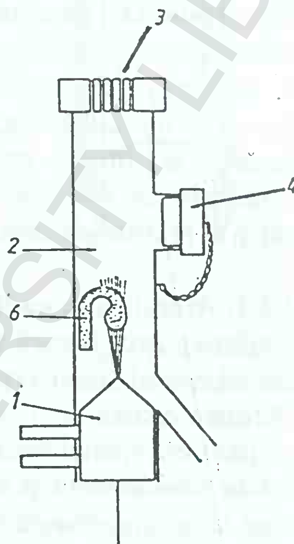


Fig. 8.9. Schema unui arzător cu cameră verticală pentru flăcări cu gaze preamestecate: 1 - sistem de nebulizare; 2 - camera de amestecare; 3 - capul arzătorului; 4 - siguranţa; 5 - vas de închidere cu coloană de apă; 6 - mărgea sau şicane pentru nebulizare secundară, (Cardoş şi Manoliu 1984).

Camera de amestecare este confecţionată din oţel inoxidabil protejată uneori de o peliculă de teflon. Din camera de amestecare gazele ies în atmosferă prin capul arzătorului. Dimensiunile arzătorului şi numărul de găuri se calculează în aşa fel încât să se obţină o flacără stabilă şi o presiune suficient de mare în interior care să permită nebulizarea probei.

În ultimul timp au fost realizate pentru utilizare în absorbţia atomică arzătoare cu fante înguste paralele, (Cardoş şi Manoliu 1984).

8.2.2.2. Atomizarea prin procedee fără flacără

Utilizarea pe scară largă a procedeelor de atomizare în flacără a permis evidenţierea principalelor neajunsuri şi dezavantaje ale acestei metode. Prin aceste procedee nu se poate micşora cantitatea de probă sub 2-3 cm^3 şi nici limita de detecţie sub 1 ppm. Pentru detectarea impurităţilor din unele materiale, precum şi în domeniul protecţiei mediului este necesară efectuarea de analize de mare acurateţe. Toate dezavantajele rezultate din sistemul de atomizare în flacără pot fi înlăturate prin utilizarea sistemelor de atomizare fără flacără. Acest sistem de atomizare a fost introdus pentru a se obţine o limită de detecţie foarte scăzută, care nu se obţine prin procedeele de atomizare cu flacără. În aceste cazuri atomizarea se obţine prin încălzirea puternică a probei, de obicei cu ajutorul curentului electric, prin intermediul unui filament, operaţie urmată de măsurarea absorbţiei norului atomic format.

Avantajele acestui mod de atomizare sunt reprezentate prin posibilitatea de control a încălzirii, atomizarea în atmosferă inertă şi folosirea unei cantităţi foarte mici de material analitic. Matei (1990) recomandă utilizarea a două categorii de dispozitive:

- celule deschise (filament sau bară) cum sunt: spirala de tantal a lui Brandenberger, spirala de wolfram, banda de tantal a lui Donega şi Burgess, filamentul de carbon şi bara de carbon;
- celule închise (cuptoare) aşa cum sunt cuptorul de grafit al lui Massmann şi cel al lui Woodriff.

Cel mai utilizat este cuptorul de grafit al lui Massmann, (Luca et al. 1983). Cuptorul posedă un tub de grafit, (Fig. 8.10), cu diametrul de 10 mm şi lungimea de 50-80 mm sprijinit la capete pe electrozi cu răcire cu apă (b). În acest tub sunt practicate un orificiu pentru introducerea probei (a) şi alte două orificii laterale pentru introducerea unui gaz inert, argon sau azot (c).

Materialul de analizat este introdus în interiorul tubului şi este încălzit până la 3273°K. În acest tub materialul de analizat este vaporizat, iar atomii proveniţi prin disociere rămân un timp îndelungat în calea radiaţiei, care provenită de la sursă, este orientată de-a lungul tubului. Acest sistem de vaporizare este un mare consumator de energie, deoarece solicită un transformator care să debiteze un curent de 500 A la o tensiune de 10 V. Cuptorul Massmann oferă posibilitatea unor analize de mare fineţe, prin coborârea limitei inferioare de detecţie a elementelor, tocmai datorită expunerii mai îndelungate a atomilor în traiectul radiaţiei incidente. Limita minimă de detecţie poate ajunge la valori foarte scăzute pentru argint (10^{-13}). Deşi acest sistem măreşte foarte mult sensibilitatea metodei de absorbţie atomică, reproductibilitatea este inferioară tehnicilor de atomizare în flacără. O parte a erorilor se datorează măsurării pe cantităţi mici de probă. Deoarece sistemul de atomizare fără flacără a permis atingerea unor sensibilităţi mari, este utilizat frecvent în domeniul protecţiei mediului.

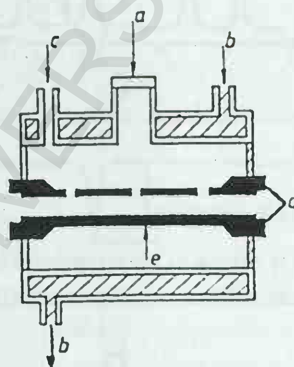


Fig. 8.10. Cuptorul de grafit a lui Massmann: a – orificiu pentru introducerea probelor; b – răcire cu apă; c – orificiu de intrare a gazului inert; d – contact electric; e – tub de grafit, (Cordoş şi Manoliu 1984).

Pe lângă acest cuptor este cunoscut şi cuptorul de tip Woodriff, (Cardoş şi Manoliu 1984). Tubul de încălzire este inclus în interiorul unui alt tub de grafit de care este izolat prin inele de cuarţ dispuse la capete. Cuptorul Woodriff este încălzit continuu spre deosebire de celelalte sisteme care lucrează intermitent.

Cuptoarele cu grafit constituie cele mai perfecţionate mijloace de atomizare, atingând temperaturile cele mai mari. Deoarece acest sistem de atomizare este foarte scump şi mare consumator de energie, temperatura de lucru poate fi fixată la anumite trepte printr-un sistem electronic de comandă. Această programare depinde de tipul probei şi de elementele ce urmează să fie analizate.

8.2.3. Sisteme de izolare şi selectare a lungimii de undă

În cazul în care mediul absorbant este luminos (cum este cazul flăcării), radiaţiile emise de acesta ar putea influenţa măsurarea radiaţiei emergente din flacără, ele înregistrându-

se alături de radiația inițială atenuată. O metodă capabilă să izoleze semnalul de fond constă în modularea acestuia şi izolarea lui printr-un mijloc electronic.

Această parte componentă se numeşte monocromator şi are rolul de a separa liniile spectrale ce urmează să fie utilizate în determinări față de restul liniilor. Izolarea este necesară deoarece sursa (de exemplu L.C.C. în cazul absorbției atomice) emite, pe lângă linia de rezonanță, şi o serie de alte linii, fie ale elementului de determinat, fie ale gazului de umplere, (Fig. 8.11a). Dintre acestea, atomii din flacără pot absorbi numai linia de rezonanță, (Fig. 8.11b). Intervenția monocromatorului în procesul analitic determină trecerea doar a radiațiilor aflate în domeniul $\Delta\lambda$, (Fig. 8.11c), însă la fotodetector ajunge doar radiația de rezonanță a cărei amplitudine a fost micşorată prin absorbție, (Fig. 8.11d).

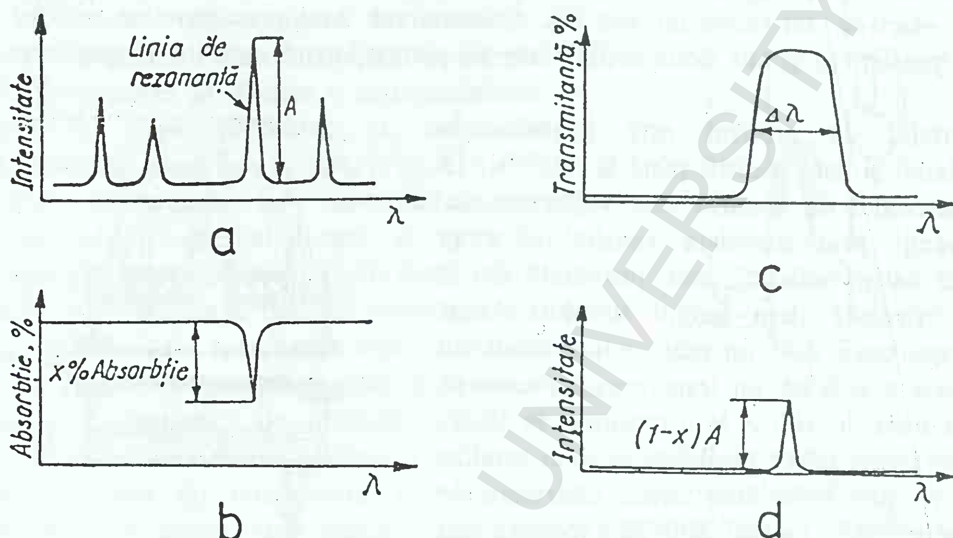


Fig. 8.11. Schema izolării liniei de rezonanță cu ajutorul monocromatorului, (din Lupu et al. 1986).

Marea majoritate a spectrometrelor de absorbție atomică utilizează monocromatoarele, doar în puține cazuri sunt dotate cu filtre de absorbție sau limitative ale căror performanțe sunt mai scăzute. Monocromatoarele sunt sisteme de izolare a lungimilor de undă care includ o fantă de intrare şi un colimator ce focalizează imaginea fantei pe un dispozitiv de dispersie (prismă sau rețea). Radiația incidentă este dispersată după trecerea prin prismă sau după refracția ei de către rețea. Un sistem de focalizare preia radiația dispersată şi reproduce imaginea fantei de intrare pe care o proiectează pe o fantă de ieşire. Imaginea este reprodusă pentru fiecare lungime de undă cuprinsă în radiația incidentă. Monocromatoarele dotate cu prismă folosesc fie o prismă de tip Cornu (unghiul la vârf = 60°), (Cardoş şi Manoliu 1984), (Fig. 8.12), fie una de tip Littrow (unghiul la vârf = 30°), (Matei 1990).

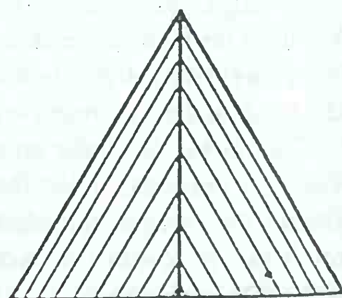


Fig. 8. 12. Prisma de tip Cornu, (Cardoş şi Manoliu 1984).

Rețelele de difracție, utilizate din ce în ce mai mult, permit obținerea unei bune dispersii a luminii prin interferența între fasciculele reflectate sau refractate de rețea. O astfel de rețea constă dintr-un număr mare de striațiuni paralele, foarte apropiate unele de altele, inserate pe o suprafață metalică, perfect plană. Trasarea se realizează prin intermediul unui diamant astfel încât

profilul rețelei să fie asemănător cu cel din figura 8. 13. Fiecare față a unei striațiuni devine un centru de dispersie a fasciculelor care îl lovesc.

Filtrele sunt dispozitive simple care izolează lungimea de undă fie pe baza fenomenului de absorbție, fie prin interferență. Filtrele de absorbție transmit radiația numai într-o anumită bandă spectrală, restul lungimilor de undă fiind absorbite de un colorant (pigment) inclus în masa filtrului. Banda spectrală a filtrelor de absorbție are o lățime de 35-50 nm, iar transmitanța maximă este de 5-20 %. Sunt utilizate și filtre limitative care transmit radiațiile până la o lungime de undă dată, devenind opace pentru restul spectrului. Prin combinarea a două filtre limitative ale căror domenii de transparență se suprapun parțial se poate obține un filtru de absorbanță.

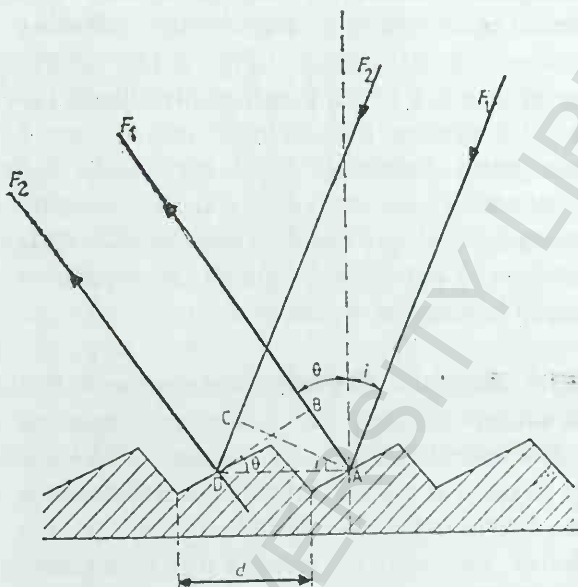


Fig. 8. 13. Profilul unei rețele de difracție și schema drumurilor optice ale fasciculelor. (Cardoș și Manoliu 1984).

Filtrele de interferență selectează o anumită bandă spectrală pe baza interferențelor între fascicule, multiplu refractate sau reflectate. Filtrele de interferență au o bandă de transmisie până la 8 nm și o transmitanță de 40-60%. La cele cu straturi multiple (5-25 straturi de dielectric) transmitanța crește până la 60-95%.

8.2.4. Sistemul de fotodetecție (fotodetectori)

Spectrometrele cu absorbție atomică detectează radiația cu ajutorul foto-multiplicatorilor și mai rar cu fotocelule. Acest lucru se datorează faptului că fotocelulele au o sensibilitate mai scăzută și dependentă, ca și domeniul spectral în care lucrează, de natura materialului fotosensibil cu care este acoperit catodul.

Fotocelulele sunt constituite din tuburi vidate (sau umplute cu un gaz inert) în care se găsesc un anod filar și un catod acoperit cu un strat fotosensibil, capabil să emită electroni sub influența luminii. (Fig. 8.14). Între electrozi se aplică o tensiune continuă de 40-250 V. Ca urmare a bombardării catodului cu fotoni, de pe acesta sunt smulși electroni care, colectați la anod, vor da naștere unui fotocurent. Mărimea curentului este

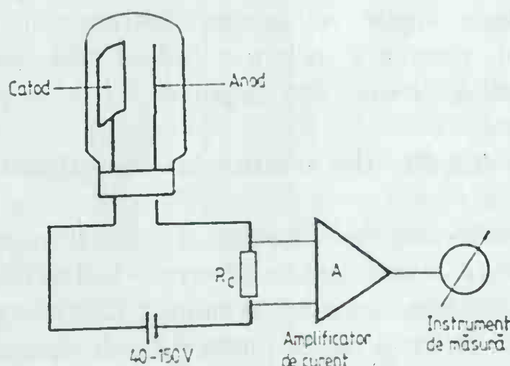


Fig. 8.14. Reprezentarea schematică a unei fotocelule și a sistemului de amplificare și măsurare a semnalului. (Cordoș și Manoliu 1990).

măsurată pe o rezistenţă (R_c) inclusă în circuit.

Foto-multiplicatorii sunt mai sensibili datorită unei multiplicări interne a foto-semnalului prin introducerea unor electrozi suplimentari (dinode). Aflate într-un circuit electric, (Fig. 8.15), fiecare dinodă se găseşte la o tensiune mai pozitivă decât cea anterioară. Ca urmare fotoelectronii primari vor fi atraşi spre prima dinodă de unde vor smulge 2-5 electroni secundari care vor fi apoi acceleraţi de către diferenţa de potenţial spre cea de a doua dinodă, unde emisia secundară se repetă. Astfel se obţine o amplificare în cascadă de ordinul a 10^6.

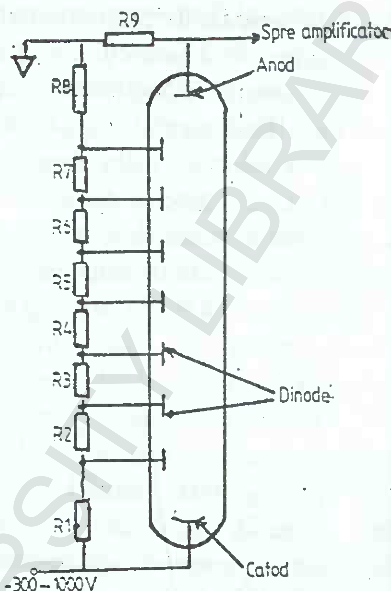


Fig. 8.15. Reprezentarea schematică a unui fotomultiplicator, (Cordoş şi Manoliu 1984).

8.2.5. Sistemele de prelucrare a semnalului

Semnalele electrice de la absorbţia atomică obţinute de fotodetector sunt foarte slabe (10^{-6} – 10^{-7}A) şi de aceea ele trebuie amplificate înainte de a ajunge la instrumentul de măsură. Pentru mărirea semnalului se utilizează un amplificator operaţional de curent continuu cu un factor de amplificare ridicat, o rezistenţă de intrare mare şi una de ieşire scăzută. Ultimele operaţiuni efectuate asupra semnalului sunt mărimea raportului semnal/zgomot. Modificarea raportului semnal/zgomot, în sensul creşterii acestuia, măreşte foarte mult sensibilitatea măsurătorilor de absorbţie. De cele mai multe ori acest lucru se realizează prin intermediul semnalului. Baza acestei metode o constituie faptul că zgomotul are un caracter statistic, integrala lui pe un timp infinit lung fiind nulă. Integrarea se realizează cu ajutorul amplificatorului operaţional care este dotat cu un condensator în circuitul de reacţie, (Cordoş şi Manoliu, 1984).

La analizele de absorbţie atomică semnalul trebuie logaritmat pentru a obţine absorbţia, care este mărimea proporţională cu concentraţia. La instalaţiile moderne această operaţiune se efectuează automat, rezultatul analizei fiind afişat direct, fie în procente de concentraţie, fie în unităţi de absorbanţă. Logaritmarea se face automat prin intermediul unui calculator cuplat cu sistemul instrumental. Pentru eliminarea subiectivismului la citirea datelor, precum şi pentru a facilita prelucrarea lor, spectrometrele moderne sunt dirijate automat de un calculator de proces.

8.3. Practica spectrometriei de absorbţie atomică

Această metodă poate fi utilizată în practica analitică pentru determinări chimice pe minereuri, concentrate de minereuri, metale, aliaje, soluri, roci. Marea majoritate a analizelor spectrometrice de absorbţie atomică sunt efectuate pe probe lichide în urma trecerii în soluţie a materialelor şi nu pe probe naturale. Teoretic, asupra acestor probe se pot efectua atât analize calitative cât şi analize cantitative.

8.3.1. Procedee de trecere în soluţie a probelor

Pentru efectuarea analizei proba trebuie trecută în soluţie. Trecerea probei în stare de soluţie reprezintă o operaţie preliminară principală, anterioară efectuării măsurătorilor de

absorbție atomică. Această operație se realizează prin dezagregarea materialului pe cale umedă sau pe cale uscată. Viteza de atac a probei în timpul dezagregării depinde de mai mulți factori dintre care cei mai importanți sunt:

- stabilitatea chimică a probei;
- gradul de cristalizare şi de mojarare;
- fenomenele de difuzare dezvoltate în timpul dezagregării;
- temperatura de lucru.

Mărirea vitezei de atac a probei se poate realiza prin mojararea avansată sau prin creşterea temperaturii de lucru. Metodele uzuale de dezagregare a materialelor constau din dizolvarea acestora în acizi şi uneori în hidroxizi alcalini, obținându-se soluții slab acide sau slab alcaline. Aceste soluții nu trebuie să depăşească 1% în conținutul total de săruri pentru a nu da interferențe în timpul analizei. În cazul în care se lucrează cu soluții cu concentrația de 5-20% se utilizează arzătoare speciale. În cazul materialelor mai puțin solubile se folosesc amestecuri de acizi, iar pentru dezagregarea unor reziduuri sau materiale insolubile în acizi se folosesc dezagregările pe cale uscată, de exemplu fuziunea cu diferiți fondanți. În funcție de compoziția materialului de analizat dezagregarea poate fi combinată, efectuându-se întâi dezagregarea pe cale umedă şi apoi cea pe cale uscată.

8.3.1.1. Dezagregarea pe cale umedă

Acest tip de dezagregare se realizează prin dizolvarea probei într-un acid concentrat sau diluat sau într-un amestec de doi sau mai mulți acizi. În mod curent se utilizează următorii acizi: NHO_3, HCl, HF, H_2SO_4. Alegerea acidului folosit pentru atac depinde foarte mult de compoziția materialului de analizat şi de proprietățile oxido-reducătoare ale elementelor componente. Pentru dizolvarea metalelor mai negative decât hidrogenul se întrebuințează acizi neoxidanți (HCl, HF sau chiar H_2SO_4 foarte diluat). Pentru dizolvarea metalelor mai pozitive decât hidrogenul se folosesc acizii oxidanți concentrați (HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$) şi se lucrează la temperaturi mai ridicate. În unele cazuri se pot folosi şi amestecuri de acizi aşa cum sunt: $HNO_3 + HCl$; $HNO_3 + H_2SO_4$; $H_2SO_4 + H_3PO_4 + HClO_4$; $HF + HClO_4 + HNO_3$.

Probele de roci se dezagregă în amestec de $HF + HClO_4 + HNO_3$, amestec în care HF are rolul de a dezagrega rețeaua silicatică îndepărtând Si^{4+} din sistem sub formă de SiF_4. Reziduul acestei dezagregări se reia de mai multe ori cu HCl concentrat sau 2N trecând astfel toate metalele în cloruri, care prezintă avantajul de a fi săruri solubile.

8.3.1.2. Dezagregarea pe cale uscată

Pentru realizarea acestui tip de dezagregare se utilizează fondanți, care se amestecă cu proba în creuzete şi care se introduc în cuptoare de calcinare. Fondanții cei mai utilizați sunt carbonații alcalini Na_2CO_3 şi K_2CO_3, luați independent sau un amestec echimolecular al acestora. În urma acestei operații se formează astfel un amestec eutectic cu punctul de topire mai jos decât cel aparținând carbonaților respectivi. Uneori pentru a imprima fuziunii un caracter mai oxidant se adaugă şi o cantitate mică de KNO_3.

Materialul rezultat prin calcinare se dizolvă în HCl. În acest fel toate elementele trec în soluție sub formă de cloruri cu excepția siliciului care se depune ca SiO_2. Acesta se filtrează determinându-se gravimetric, iar în filtrat se determină celelalte elemente prin spectrometria de absorbție atomică.

8.3.2. Metode de analiză utilizate în spectrometria de absorbție atomică

Prin această tehnică analitică se pot realiza cele două tipuri clasice de analiză:

calitativă şi cantitativă. În activitatea practică, prin utilizarea unor aparate moderne, cele două tipuri de determinări se realizează concomitent, adică de identificare şi de dozare în acelaşi timp a elementelor chimice dintr-un material.

8.3.2.1. Analiza calitativă

Constă în determinarea prezenţei unor elemente chimice în materialul de analizat. Această metodă se bazează pe principiile unanim recunoscute în spectrometrie, că elementele excitate emit linii sau grupe de linii spectrale specifice care sunt selectate de filtrele de lumină şi înregistrate de fotodetector. Fiecare element emite radiaţii luminoase de lungimi de undă specifice în funcţie de care acesta poate fi identificat, (Matei, 1988).

8.3.2.2. Analiza cantitativă

Specifice spectrometriei de absorbţie atomică sunt analizele şi determinările cantitative. Aceste determinări se fac utilizând mai multe procedee analitice în funcţie de compoziţia soluţiei (respectiv a materialului de analizat) şi de scopul analizei.

Într-un anumit domeniu de concentraţie intensitatea radiaţiei elementului de analizat este direct proporţională cu concentraţia atomilor elementului din material. Din acest motiv este indicat ca măsurătorile să fie efectuate numai pentru intervalul liniar al curbei de calibrare. Aceasta este specifică mai ales metodei analitice cantitative numită metoda curbei de calibrare, cel mai mult utilizată în spectrometria atomică.

Metoda de determinare a elementului analizat cu ajutorul curbei de calibrare

Curba de calibrare se poate construi grafic pentru fiecare set de probe ce urmează să fie analizate şi pentru fiecare element chimic. Pentru construirea curbei de calibrare se prepară o serie de soluţii, care reprezintă în fapt nişte etaloane de concentraţii diferite, dar bine cunoscute şi care se introduc consecutiv în cuva atomică a spectrometrului. În mod obişnuit se utilizează un număr de 6-10 etaloane proaspete.

Pe baza rezultatelor acestor determinări se construieşte o curbă de calibrare pe baza relaţiei directe dintre conţinut şi intensitatea absorbţiei. Pe ordonată se notează absorbţia, iar pe abscisă concentraţia etalonului. În funcţie de natura elementului de determinat, respectiv a soluţiilor etalon, precum şi în funcţie de condiţiile de lucru, curbele de calibrare sunt liniare, (Fig. 8.16). Abaterile de la această regulă se exprimă prin curbe neliniare, (Fig. 8.17), fie pentru întreg domeniul, fie pentru anumite porţiuni. La aparatele moderne curbele de calibrare se construiesc automat prin intermediul calculatorului de proces şi se pot reface ori de câte ori este necesar. La rândul său soluţia de analizat se introduce de câteva ori în arzător şi se face o medie a citirilor.

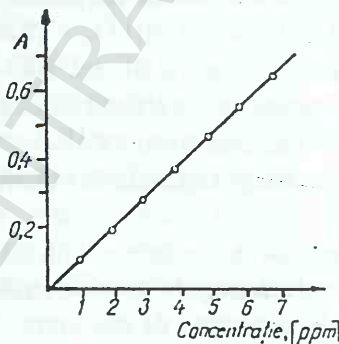


Fig. 8.16. Curba de calibrare liniară.

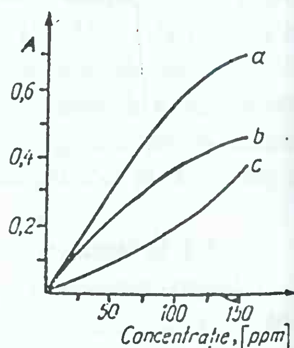


Fig. 8.17. Curba de calibrare neliniară.

Deşi curba de calibrare, construită precis, poate fi folosită pentru determinarea rapidă a concentraţiei unei soluţii, metoda prezintă o serie de dezavantaje dintre care cel mai important este acela că impune reproductibilitatea perfectă a condiţiilor şi a parametrilor de

lucru pentru soluțiile etalon şi pentru soluția de analizat. Orice schimbare a condițiilor de lucru conduce la apariția erorilor sistematice din erori accidentale.

Metoda soluțiilor de etalonare

Metoda constă în efectuarea de măsurători asupra soluțiilor de analizat şi a etaloanelor proaspete. Metoda constă în introducerea consecutivă a soluției de analizat şi a soluțiilor etalon în cuva atomică a spectrometrului. Se vor obține consecutiv concentrațiile soluțiilor etalon (de comparație) şi ale soluției de analizat pentru diferite elemente. Metoda prezintă avantajul că atât proba cât şi etalonul sunt măsurate în aceleaşi condiții. Pe parcursul efectuării analizei trebuie menținută o identitate perfectă a condițiilor de lucru pentru soluțiile etalon şi cele de analizat. Metoda este foarte precisă, dar timpul de lucru este mai mare pentru că la fiecare probă analizată se fac măsurători în plus pentru etalon.

Metoda soluțiilor limitative

Această metodică utilizează pentru efectuarea determinărilor două etaloane. Se măsoară intensitatea radiației soluției de analizat şi intensitatea radiației soluțiilor etalon, a căror concentrații sunt una mai mare, iar alta mai mică decât a soluției de analizat. Concentrația elementului de determinat se calculează cu formula:

$$X = X_1 + \frac{(Y - Y_1)(X_2 - X_1)}{(Y_2 - Y_1)} \quad (8.10)$$ în care:

- X – concentrația soluției de analizat;
- Y – indicațiile instrumentului de înregistrare pentru soluția de analizat;
- X_1 – concentrația soluției etalon de concentrație mai mică decât la soluția de analizat;
- Y_1 – indicația instrumentului de înregistrare pentru soluția de concentrație X_1;
- X_2 – concentrația soluției etalon de concentrație mai mare;
- Y_2 – indicația instrumentului de măsură pentru soluția de concentrație X_2.

În cadrul acestei metode, concentrația soluției de analizat se poate determina şi prin extrapolare pe o diagramă construită pe baza rezultatelor obținute cu toate soluțiile, notând în abscisă concentrația, iar în ordonată indicațiile instrumentului de măsură. Alegerea celor două soluții etalon se face empiric, dintr-o serie de mai multe soluții de acest tip. În general este indicat să se aleagă soluții etalon de concentrații destul de apropiate de cele ale soluției de analizat.

Metoda adaosurilor constă în introducerea în soluția de analizat a unei cantități bine cunoscute din elementul de determinat. Sunt înregistrate la aparat absorbția soluției de analizat cu adaos şi fără adaos, şi se calculează concentrația soluției de analizat după diferența dintre citirile efectuate înainte şi după adăugarea substanței. Determinarea concentrației se face utilizând relația:

$$X = \frac{n \cdot y}{z - y} \quad (8.11)$$ în care:

- n – cantitatea de substanță adăugată în proba de analizat;
- y – indicația instrumentului de măsură, după scăderea fondului, pentru proba de analizat;
- z – indicația instrumentului de măsură după adăugarea cantității de soluție cunoscută;
- z-y – indicația instrumentului de măsură pentru adaosul n.

Avantajul decisiv al metodei adaosurilor constă în aceea că exclude erorile care pot să apară datorită diferenței dintre conținutul global al soluției de analizat şi al soluției etalon.

Metoda diluției este frecvent utilizată pentru materiale la care se analizează un element ce are o concentrație ridicată. Această metodă se pretează pentru elementele chimice

a căror corelație conținut – intensitatea absorbției nu este liniară la concentrații mari. Soluția care conține proba de analizat se diluează de la 25-50 ori până la 500 ori. Prin această modificare a concentrației dispar deosebirile de vâscozitate, greutate specifică și tensiune superficială existente între soluția de analizat și soluția etalon. De asemenea, prin diluție, compoziția chimică a soluției de analizat și a etalonului nu mai are o influență importantă asupra măsurătorilor efectuate. Acest lucru se reflectă mai ales asupra impurităților conținute de probă care devin astfel mai puțin importante cantitativ și mai puțin active în mersul general al analizei. Metoda se bazează pe faptul că, fiind știut gradul de diluție al probei, concentrația ei în elementul de determinat se măsoară cu precizie din compararea rezultatelor măsurătorilor efectuate asupra soluției de analizat înainte și după diluție. După măsurarea soluției diluate se poate utiliza metoda curbei de calibrare.

Concentrațiile optime pentru dozare

Pentru stabilirea concentrațiilor optime pentru dozare trebuie să se țină cont de următorii parametri: limită de detecție, sensibilitate, limită de dozare.

Limita de detecție este exprimată în ppm (g/cm^3 sau mg/cm^3) și este acea caracteristică ce dă un semnal, având o înălțime de două ori mai mare decât semnalul zgomotului de fond al aparatului, stabilit prin cel puțin 10 măsurători asupra soluției martor.

Sensibilitatea este definită ca fiind acea concentrație exprimată în ppm (g/cm^3 sau mg/cm^3) a elementului de dozat în soluție apoasă, care determină o absorbție de 1%.

Limita de dozare este de 20 ori mai mare decât limita de detecție.

Procentele de aliere mici sunt considerate acelea a căror concentrație este sub limita de dozare pentru elementul respectiv. În acest caz se impune concentrarea soluției pentru a se obține valori peste limita de dozare.

8.4. Aprecierea generală a metodelor spectrometrice de absorbție atomică

Importanța metodei rezultă din numărul mare de elemente ce pot fi identificate și dozate, din diferite domenii de activitate precum sunt: geologie, activitățile de extracție și prelucrare a minereurilor, cărbunilor, țițeiului, metalurgie, protecția mediului. Metoda este rapidă, de mare acuratețe și solicită o cantitate mică de material, care este însă distrus prin solubilizare și expunere la aparat. Pentru spectrometria de absorbție atomică principalele caracteristici analitice sunt descrise în cele ce urmează.

Sensibilitatea – este capacitatea unui aparat de a determina concentrația unui element pentru o absorbție de 1%. Sensibilitatea variază în funcție de eficiența sursei, a atomizorului, a sistemului de flacără (atunci când se folosește), a monocromatorului și a fotodetectorului. Ea depinde de asemenea și de solventul cu care a fost atacată proba și de amestecul de gaz folosit la întreținerea flăcării.

Limita de detecție – este cantitatea minimă dintr-un element care poate fi detectată cu o probabilitate de 90%. Această cantitate din element produce o citire egală cu dublul deviației standard dintr-o serie de cel puțin zece determinări.

Precizia instrumentală oscilează de la un element la altul potrivit sensibilității și stabilității reacției sale. Pentru un anumit element aceasta variază potrivit mediului în care elementul este determinat. Precizia finală poate fi influențată și de factorul de diluție.

Reproductibilitatea este însă caracteristica cea mai importantă a analizelor de spectrometrie atomică. Reprezintă posibilitatea de a obține aceleași indicații ale instrumentului de măsură aspirându-se în mod succesiv aceeași soluție în condiții de lucru identice.

Capitolul 9. ANALIZA SPECTROMETRICĂ DE EMISIE

Spectrometria de emisie utilizează în prezent o aparatură automată şi complexă care a ajuns la un nivel pentru care nu se mai poate utiliza termenul de laborator ci de uzină analitică. Această metodă se aplică în diverse domenii ştiinţifice şi industriale: chimie, biochimie, metalurgie, geologie, fizică, medicină, silvicultură, agricultură, industria sticlei şi ceramicii, industria cimentului, precum şi în protecţia mediului înconjurător.

Analiza spectrală de emisie determină compoziţia chimică a materialelor, folosind spectrul optic al acestora. În funcţie de tipul spectrului folosit (de emisie, de absorbţie, de împrăştiere combinată a luminii) analizele se împart în trei categorii principale şi anume: analiza spectrală de emisie, analiza spectrală de absorbţie şi analiza spectrală cu ajutorul spectrelor de împrăştiere combinată a luminii. Există trei tipuri de spectre care se disting între ele prin structură: de linii, de bandă şi continue. Analiza spectrală de emisie foloseşte, pentru studiul compoziţiei unui material, spectrul de linii caracteristic, emis de vaporii incandescenţi ai substanţei. Aceste spectre sunt caracteristice atomilor substanţei şi de aceea analiza de acest tip se aplică la studiul compoziţiei elementare a mineralelor, rocilor, minereurilor, concentratelor şi a metalelor. Spectrele de linii pot fi explicate prin modelul atomic a lui Niels Bohr, extinsă ulterior de Sommerfeld şi Heisenberg, (Pumnea et al. 1988).

9.1. Principiul analizei spectrometrice de emisie

Analiza spectrală de emisie constă în determinarea elementelor chimice prin studiul spectrului lor de emisie. Spectrul de emisie se poate obţine dacă atomului i se cedează suficientă energie pentru ca un electron să treacă de pe o pătură cu energie E_m pe o pătură cu energie E_n, atomul trecând într-o stare de excitare, ($E_n > E_m$). Deoarece materialele analizate reprezintă ansambluri chimice complexe, radiaţia emisă de către acestea va avea şi un caracter complex, fiind o sumă de radiaţii de diferite lungimi de undă. Lumina emisă de probă este descompusă prin intermediul prismelor sau al reţelelor de difracţie. În acest fel se obţine un spectru de linii, care reprezintă tabloul analitic al materialului investigat.

Descompunerea luminii la trecerea printr-o prismă se numeşte dispersie, iar imaginea creată de prismă se numeşte spectru optic. Acest spectru optic, întocmai ca şi numărul atomic reprezintă o mărime a unui element. Spectrul emis de un atom se obţine prin excitarea lui în stare de vapori cu ajutorul unei surse de energie, iar radiaţia emisă are un caracter dublu, ondulatoriu şi corpuscular. Proprietatea ondulatorie a radiaţiei se caracterizează prin lungimea de undă (λ) şi prin frecvenţă (ν). Deoarece starea de excitare este instabilă, electronul excitat revine în starea iniţială şi cedează diferenţa de energie sub formă de radiaţie electromagnetică.

$$\Delta E = En - Em = h\upsilon, \qquad (9.1)$$

unde h este constanta lui Planck, iar υ frecvenţa luminii în s^{-1}.

În figura 9.1 este prezentată schematic diagrama nivelurilor de energie, săgeţile indicând tranziţiile posibile ale electronilor. În jos se prezintă cedarea energiei (emisia), iar în sus consumul de energie (absorbţia). Spectrele atomilor neutri se numesc spectre de arc,

deoarece pot fi excitați prin arc electric. Spectrele ionilor se numesc spectre de scânteie deoarece pentru excitarea lor este nevoie de descărcări prin scânteie la temperaturi ridicate.

Caracterul corpuscular al radiației emise se manifestă în special în proprietatea fluxului de particule (fotoni) de a poseda fiecare energie și impuls. Cunoscându-se relația dintre frecvență și lungimea de undă λ, repartizarea liniilor pe scara de undă are loc după schema din figura 9.2.

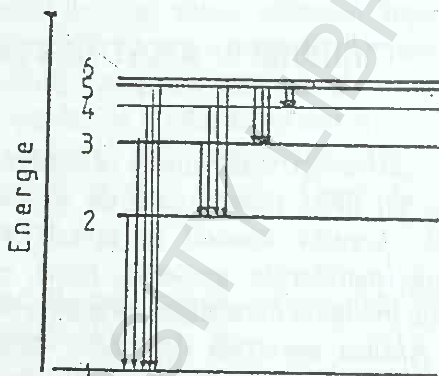


Fig. 9.1. Diagrama nivelurilor de energie (1,2,3....nivele energetice).

Starea de excitare a unui atom durează cca. 10^{-8} s după care atomul revine la starea inițială restituind energia acumulată în timpul ciocnirii sub formă de energie luminoasă, fenomen de bază al analizei spectrale de emisie. În practică însă se excită un număr foarte mare de atomi și ca atare emisia simultană a acestora va determina obținerea unui spectru complet care constă din diferite tipuri de radiații dispuse ordonat, de la lungimile de undă cele mai mici până la cele mai mari.

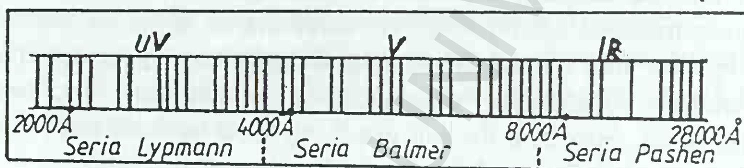


Fig. 9.2. Scara lungimilor de undă, (din Matei 1990).

Pentru analizele efectuate pe minerale, minereuri și metale, cele mai utilizate sunt spectrografele, la care înregistrarea se face pe plăci fotografice, iar dispersia radiației se realizează atât cu ajutorul prismelor, cât și cu ajutorul relațiilor de difracție. Spectrometrele sunt instrumente care studiază spectrele prin măsurarea intensității fiecărei radiații monocromatice din spectru.

9.2. Aparatura de lucru

Aparatura de lucru este un complex analitic constituit din mai multe părți. Principalele componente sunt următoarele:

- sursa de emisie;
- sistemul de dispersie al emisiei;
- sistemul de recepție.

Asamblarea acestor elemente într-un aparat spectral unic asigură fazele principale ale procesului analitic și anume:

- trecerea materialului de analizat în stare gazoasă pentru excitarea emisiei luminoase;
- descompunerea emisiei policromatice într-un spectru de linii monocromatice;
- recepționarea spectrului.

9.2.1. Sursa de emisie

Mărimea energiei necesară excitării unui atom se numește potențial de excitare și se

exprimă în electronivolţi (eV). Energia necesară ionizării unui atom prin expulzarea unui electron poartă denumirea de potenţial de ionizare primară. Nivelul energetic minim de excitare a atomului sau ionului reprezintă nivelul de rezonanţă. Energia necesară pentru excitarea până la această stare se numeşte potenţial de rezonanţă al atomului sau ionului. Cu cât acest potenţial de rezonanţă este mai ridicat, cu atât este mai mare energia necesară excitării atomului respectiv şi deci sursa de emisie trebuie să fie mai puternică. În funcţie de principiul lor de funcţionare şi de puterea lor termică sursele sunt diferite, (Tabelul 9.1).

Tabelul 9.1. Principalele surse de excitare utilizate în spectrografia de emisie şi puterea lor termică

Tipul sursei	Puterea termică (°C)
Flăcări din amestecul de gaze combustibile	1 700 - 3 200
Arc electric	3 000 - 7 000
Scânteie electrică	5 000 - 10 000
Lasser	8 000 - 18 000
Jet de plasmă	10 000 - 50 000

Alegerea uneia din aceste surse depinde de energia termică necesară pentru excitarea materialului de analizat. Această energie depinde de compoziţia mineralogică şi chimică, ceea ce subliniază corelaţia strânsă dintre nivelul de rezonanţă şi potenţialul de rezonanţă al atomilor componenţi.

Flacăra a fost frecvent utilizată la primele spectrometre de emisie. În prezent este în general puţin folosită datorită temperaturilor scăzute pe care le dezvoltă. Aceste temperaturi sunt utile numai pentru excitarea atomilor cu potenţiale de excitare mici, aşa cum sunt cei ai elementelor alcaline şi alcalino-pământoase. Asemenea elemente sunt predominante în rocile din scoarţa terestră.

Flacăra este obţinută printr-o reacţie exotermă de ardere dintre un carburant şi un gaz care întreţine arderea. Pentru a putea fi controlată arderea, gazele sunt trecute printr-un arzător. Pentru obţinerea unor foarte bune măsurători flacăra trebuie să fie foarte stabilă. Această stabilitate se obţine prin reglarea presiunii gazului şi prin curgerea lui laminară în arzător. Carburanţii cei mai utilizaţi sunt prezentaţi în tabelul 9.2 alături de temperaturile atinse de diverse amestecuri dintre carburant şi comburant, (corp care conţine oxigen şi pe care îl pune în libertate, întreţinând arderea unui carburant).

Tabel 9.2. Temperaturile diverselor flăcări

Gazul	Temperatura (°C)		
	Aer	Oxigen	Protoxid de azot
Gaz de iluminat	1840	2740	
Propan	1825	2840	
Butan	1900	2900	
Hidrogen	2000	2660	
Acetilena	2100	3110	2900

Flacăra este prezentată schematic în figura 9.3. Flacăra are câţiva milimetri deasupra conului I. În acest spaţiu există un echilibru termic şi un echilibru chimic. Temperatura flăcării depinde de raportul de amestec carburant – comburant. În conul II sunt prezente gaze de ardere cum sunt: H_2O, CO_2, NO, OH^-, H_2, N_2, N.

Proba se pulverizează în flacără sub formă de aerosoli ai soluției, după care este vaporizată, disociată și excitată termic. Arzătoarele pot fi cu sau fără cameră de atomizare prin pulverizare. În arzătoarele cu cameră de atomizare, aerosolii sunt produşi în cameră şi apoi trecuţi în flacără. Aceste arzătoare produc flăcări laminare largi. La arzătoarele fără cameră de atomizare prin pulverizare, soluția este pulverizată direct în flacără. În acest caz, pentru a se obține viteze înalte de atomizare se lucrează cu debite mari de combustibil. Din cauza debitului mare al fluidului, deci viteze mari de trecere prin flacără, eficiența și limitele de detecție sunt mai mici decât pentru atomizorul cu cameră de pulverizare. Totuşi, acestea au avantajul că toată soluția trece prin flacără, față de arzătorul cu cameră unde cea mai mare parte a soluției se scurge din cameră neexcitată.



Fig. 9.3. Arzătoare folosite în spectrometria de emisie în flacără, (Dumitrescu V., Puşcaşu Cristina 1998).

Cu cât temperatura de ardere este mai mare, cu atât numărul de elemente care pot fi excitate este mai mare şi sensibilitatea creşte. În flacără se introduc elementele chimice sub forma unei soluții. Prin introducerea soluției aceasta este aspirată în flacără și se produce următoarea succesiune de procese:

- evaporarea solventului;
- vaporizarea solidului cu disociere în atomi;
- excitarea atomilor pe baza energiei termice primite de la flacără, când ating starea energetică în care aceştia pot radia energie.

Flacăra prezintă un mijloc de atomizare când este produsă în condiții constante, dar în comparație cu alte surse de atomizare și excitare prezintă o temperatură mai scăzută. Prin acest sistem se pot detecta aproape 40 elemente, cu limite de detecție cuprinse între 0,1 şi 10 ppm. Când proba trebuie trecută în soluție se reduc limitele de detecție ale elementelor prezente.

Arcul electric este cea mai utilizată sursă de energie în analiza spectrală. Datorită temperaturilor ridicate pe care le poate atinge (5000 - 7000°C) arcul electric reprezintă o sursă de excitare corespunzătoare pentru obținerea spectrului majorității elementelor chimice, excepţie făcând doar elementele cu potenţial de excitare ridicat aşa cum sunt sulful, seleniul, carbonul, halogenii.

Arcul electric ia naştere între doi electrozi aflați la o distanţă la care se poate produce o descărcare electrică de mare intensitate. Moleculele de gaz şi atomii din arc se ionizează, formând plasma arcului, regiunea luminoasă dintre electrozi, (V. Dumitrescu, Cristina Puşcaşu 1998). În practica analitică se utilizează atât arcul de curent continuu, (Fig. 9.4), care lucrează la 120-220 V şi 6-30 A, cât mai ales arcul de curent alternativ. Primul se poate aprinde fie printr-o scurt-circuitare a electrozilor, fie prin ionizarea intervalului dintre electrozi cu ajutorul unui curent de înaltă frecvență. În funcție de tipul de electrozi şi geometrie, tensiunea de excitare poate fi cuprinsă şi între 25 – 50 V.

Arcul electric de curent alternativ are avantajul că asigură o stabilitate ridicată a temperaturii de excitare a atomilor şi dă posibilitatea programării unor descărcări intermitente necesare unor analize de mare finețe. Întrucât arcul de curent alternativ se stinge la schimbarea sensului curentului, el trebuie să fie alimentat de un generator de înaltă frecvență.

La rândul său, prin mărirea capacității și micșorarea inducției acest generator poate fi utilizat și la producerea scânteilor electrice.

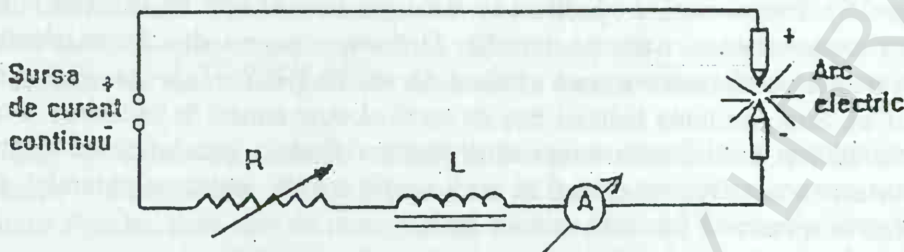


Fig. 9.4. Schema simplificată de alimentare a arcului de curent continuu, (din V. Dumitrescu și Cristina Pușcașu, 1998).

În arcul electric electronii de la catod sunt accelerați de diferența de potențial dintre cei doi electrozi, bombardând anodul pe care îl încălzesc până la incandescență, ducând la apariția unei pete anodice. Atomii de la anod se ionizează, iar cationii formați bombardează catodul formând pata catodică. Ionii pozitivi sunt accelerați de câmpul extern, migrează spre catod, unde sunt neutralizați prin absorbția electronilor. Pentru analiza elementelor, dificil de vaporizat în arcul electric, proba va fi anodul descărcării.

În arcul de curent continuu temperatura de la anod la catod este cu circa 1000°C mai mare decât cea a ionilor. Datorită temperaturii mai ridicate de la anod are loc o evaporare fracționată, utilizată pentru mărirea sensibilității la analiza elementelor urmă. În acest caz spectrele vor fi înregistrate în primele momente ale funcționării arcului electric. Evaporarea fracționată modifică însă concentrația pe durata funcționării arcului, dar aceasta poate fi eliminată prin utilizarea arcului de curent alternativ. În cazul utilizării unui arc electric alimentat cu curent alternativ are loc inversarea polarității electrozilor la intervale de timp foarte bine determinate și deci o întrerupere a arcului la fiecare schimbare a sensului curentului.

În arc electric se obțin spectrele de emisie ale atomilor și în mai mică măsură spectrele de emisie ale ionilor. Datorită instabilității emisiei spectrale, aceste spectre se folosesc mai ales la analiza calitativă și semicantitativă. Spectrul are un fond scăzut și linii puține și din acest motiv această sursă este foarte potrivită analizei elementelor urmă, datorită cantității mari de probă vaporizată.

Pentru a îmbunătăți limitele de detecție ale excitării cu arc de curent continuu se folosește un câmp magnetic extern, mărindu-se timpul de menținere a particulelor în coloana de excitare.

Intensitatea emisiei atomice în cazul arcului electric depinde în mare măsură de matricea probei (de prezența celorlalți componenți). Din acest motiv standardele utilizate trebuie să fie apropiate de probă atât din punct de vedere al compoziției chimice cât și al structurii și constituției fizice. Dacă arcul este produs între electrozi de grafit, în aer, se formează și molecule de dician care sunt excitate de arc, emițând radiații sub forma unor benzi moleculare, în domeniul de lungimi de undă de 340 – 420 nm, care se suprapun peste spectrul probei, (V. Dumitrescu, Cristina Pușcașu 1998).

Scânteia electrică se folosește la analiza materialelor care în timpul arderii formează compuși greu volatili și pentru elementele cu potențial de excitare ridicat. Scânteia reprezintă o descărcare electrică stabilă într-un timp scurt și oscilează între doi electrozi cu o diferență mare de potențial. Puterea convertită în timpul descărcării este mai mare decât la arcul

electric. Spectrele au mai multe linii, deoarece includ şi liniile atomilor ionizaţi. În mod curent se întrebuinţează scânteia electrică condensată de înaltă tensiune care asigură o densitate mare de curent prin utilizarea unui condensator legat în paralel cu intervalul analitic, (Fig. 9.5). Pentru analiza spectrală se foloseşte descărcarea tip scânteie condensată pentru că are o capacitate mai mare de detecţie. O energie mare a descărcării electrice se obţine prin aplicarea la condensator a unei tensiuni de ~8000-25000 V, procesul se produce foarte rapid (=10^{-5}s). Superioritatea scânteii faţă de arcul electric constă în încălzirea la temperaturi joase a electrozilor şi încălzirea la temperaturi foarte ridicate a gazului dintre electrozi (~10 000°C). Ca urmare a acestei temperaturi în acest spaţiu are loc ionizarea puternică a atomilor, ceea ce face ca în spectru să predomine liniile ionice.

În cazul în care se utilizează arcul şi scânteia electrică ca surse se presupune existenţa electrozilor, care în spectrografia de emisie joacă şi rolul de purtător de probă. În funcţie de elementele urmărite, probele trebuie mojarate până la dimensiuni de 0,05-0,075 mm, pulberile fiind aşezate în craterul electrodului inferior sau în craterul ambilor electrozi. Probele solide care nu sunt bune conductoare de electricitate se amestecă cu cărbune spectral. Probele lichide se evaporă pe suprafaţa unor electrozi de cărbune, se introduc într-un crater poros sau sunt antrenate de un disc rotitor care se roteşte în soluţia de analizat. Cărbunele spectral are avantajul că prezintă un spectru de emisie foarte simplu şi creează o atmosferă reducătoare care împiedică formarea oxizilor.

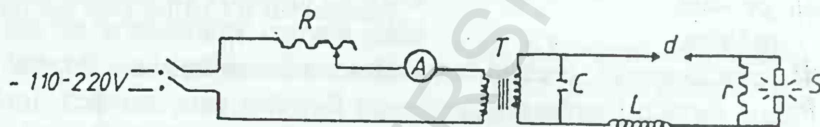


Fig. 9.5. Schema scânteii condensate de tensiune înaltă: R – reostat pentru reglarea curentului în primarul transformatorului; A – ampermetru; T – transformator de înaltă tensiune (15 KV); C – condensator; L – bobină de selfinducţie; d – interval distruptor care asigură un regim de descărcare uniformă a condensatorului; S – scânteia (interval analitic); r – rezistenţă de scurtcircuitare a intervalului analitic, (din Matei 1990).

Electrozii sunt confecţionaţi din grafit sau metale. La efectuarea analizei se urmăreşte ca proba să nu conţină elemente al căror potenţial de ionizare să fie mai mare decât potenţialul electrodului, deoarece atunci nu se poate obţine spectrul acestor elemente. La selecţionarea tipului de electrozi trebuie să se ţină seama de starea fizică a probei (soluţie, pulbere, eşantion metalic), natura ei chimică, cantitate, elementele de dozat, forma şi posibilităţile de introducere a acesteia în sursa de excitare.

În cazul utilizării scânteii ca sursă de excitare intensitatea liniilor spectrale va fi mai scăzută decât în cazul arcului. Scânteia este folosită atunci când se cere o precizie mare, dar nu şi o sensibilitate deosebită.

Pentru analiza elementelor native şi a materialelor metalice proba poate reprezenta unul dintre electrozi, iar cel de al doilea poate fi constituit dintr-un aliaj care să cuprindă respectivul element sau dintr-o altă substanţă.

Pentru analiza mineralelor silicatice, a sulfaţilor, a carbonaţilor se folosesc electrozi de grafit purificaţi la 3000-4000°C prin aplicarea unui ciclu de descărcări electrice care să asigure distrugerea impurităţilor. Electrozii de grafit sunt indicaţi deoarece grafitul introduce

în analiză un spectru simplu cu câteva linii bine cunoscute, uşor de determinat în activitatea practică.

Atât atomizarea şi excitarea în arc electric, cât şi în scânteia electrică prezintă unele dezavantaje. Arcul electric este foarte sensibil, dar este dificil de stabilizat, în timp ce sensibilitatea scânteii electrice este mai scăzută. Prin utilizarea arcului şi scânteii electrice se extinde domeniul elementelor sistemului periodic detectabile comparativ cu spectrometria de emisie în flacără.

Lasserul este o sursă de lumină monocromatică, coerentă, cu intensitate şi direcţionalitate mare, (V. Dumitrescu 1994). Lasserul se utilizează în analiza spectrometrică ca şi sursă de excitare a probei dacă este de mare putere, cu energii de 10^{10} W/cm^2. Energia de intensitate foarte mare este transmisă într-un timp foarte scurt (0,1-0,5 μs) şi pe o suprafaţă foarte mică (10 μm în diametru). Fasciculul lasser este focalizat într-un punct al suprafeţei probei printr-un sistem optic. Se produce o încălzire locală intensă ce produce temperaturi şi presiuni ridicate. În aceste condiţii materialul de analizat este transformat în plasmă. Radiaţia plasmei este preluată de sistemul optic al spectrometrului, (V. Dumitrescu 1994).

Acest sistem este utilizat pentru cantităţi extrem de mici de probă cu suprafeţe foarte mici. Din acest punct de vedere analiza este denumită şi microanaliză spectrală. Fasciculul lasser este focalizat pe proba de analizat cu ajutorul unui microscop, (Fig. 9.6). Prin expunere la radiaţia lasser se vaporizează o cantitate mică din probă, iar în spaţiul analizat rezultă un crater cu diametrul de 50 μm. Spectrele rezultate au un fond ridicat şi linii largi.

Atomii de vapori rezultaţi sunt ulterior excitaţi cu ajutorul unei scântei electrice produsă între doi microelectrozi plasaţi deasupra probei. Excitarea cu lasser este folosită mai ales pentru analiza locală. Prin această metodă este posibilă analiza unor microincluziuni din metale şi minereuri, sau analiza interiorului unor celule. Generatorul de scântei şi lasserul sunt sincronizaţi astfel încât descărcarea să aibă loc imediat după fiecare puls al lasserului.

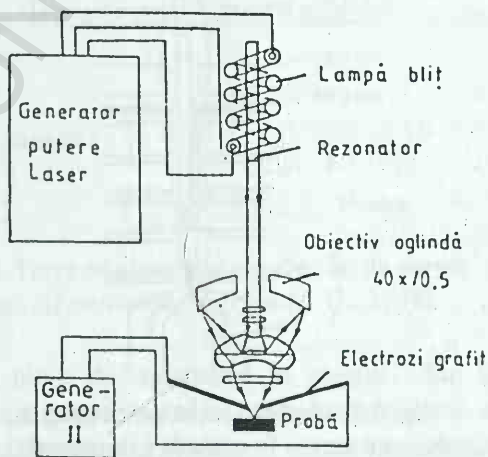


Fig. 9.6. Reprezentarea schematică a unui microanalizor cu lasser, (din Pumnea et al., 1988).

Plasma s-a dezvoltat în ultimul timp ca o sursă importantă de excitare şi atomizare în spectrometria de emisie. Acest sistem de excitare prezintă mari avantaje faţă de arcul electric sau scânteia electrică. Flăcările electrice sunt produse cu surse de curent continuu, generatoare de microunde sau unde de înaltă frecvenţă. Prin utilizarea acestei surse se satisfac cerinţele privind capacitatea de detecţie şi stabilitatea. Prin utilizarea plasmei ca şi sursă de excitare s-a obţinut o nouă tehnică de analiză bazată pe emisia atomică în plasmă cuplată inductiv.

Plasma reprezintă cea mai înaltă stare energetică a materiei, care se poate obţine prin încălzirea corpurilor până la atingerea stării de ionizare termică. Plasma este o substanţă gazoasă puternic ionizată ale cărei proprietăţi fizice sunt determinate de existenţa particulelor neutre, ionice, a electronilor şi fotonilor în stare liberă. Particulele pozitive sunt reprezentate prin ioni atomici şi moleculari, iar cele negative prin electroni. Ionii negativi sunt rezultatul ataşării electronilor la atomi sau molecule, aflate fie în stare fundamentală, fie în diverse stări

de excitare. Eliminarea stării de excitare a acestor particule conduce la formarea fotonilor din volumul plasmei.

Gradul de ionizare al plasmei este exprimat prin raportul dintre numărul de particule ionizate din unitatea de volum şi numărul total de particule. Acest raport este foarte mic la plasmele de laborator, obţinute în descărcări luminiscente şi poate avea valori apropiate de unitate pentru plasmele puternic ionizate. În cazul plasmei complet ionizată particulele neutre lipsesc. În activitatea practică se cunosc mai multe moduri de producere a plasmei.

Arzătoare cu plasmă de curent continuu (DCP) combină însuşirile excitării constante cu flacără, cu cele ale excitării cu arc electric. Cu ajutorul acestora se pot analiza probe lichide. Datorită timpului scurt de rămânere în plasmă şi vitezei mari a gazelor fierbinţi nu este posibil să se obţină limite de detecţie optime. Din cauza temperaturilor înalte aceste arzătoare sunt adecvate analizei elementelor care formează oxizi stabili (B, Mo, Si). Un asemenea tip de arzător este prezentat în figura 9.7. Un arc de curent continuu, cu intensitatea de câţiva zeci de amperi, produs de o sursă de curent continuu de câteva sute de volţi, arde între catodul A şi B. Gazul reprezentat prin argon suflat în interior împinge plasma fierbinte din camera de combustie sub forma unei flăcări lungi de câţiva cm. Temperaturile obţinute sunt relativ mici (6000-7000°C) deoarece gazul rece suflat tangenţial are efect de răcire. Totuşi se obţine o bună stabilitate a sursei.

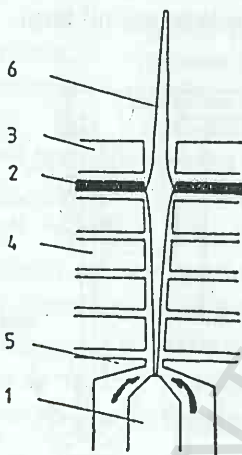


Fig. 9.7. Reprezentarea schematică a arzătorului cu arc în cascadă (plasmatron), (după Pumnea et al., 1988).

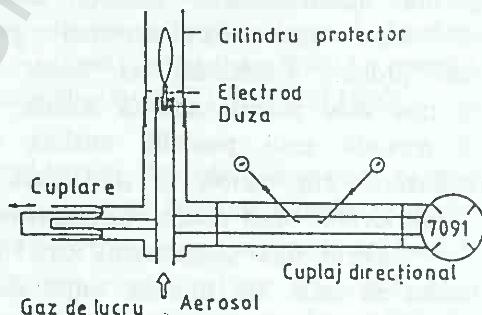


Fig. 9.8. Arzător de tip CMP (Capacitive Microwave Plasma), (Pumnea et al., 1988).

Plasma cuplată capacitiv cu microunde (CMP). Gazul de lucru utilizat la aceste arzătoare este reprezentat prin argon şi azot. Lichidele sub formă de aerosoli, sau picături foarte fine pot fi introduse în plasmă radial sau axial. Un arzător de acest tip este prezentat schematic în figura 9.8.

Generatorul de plasmă este un transmiţător de microunde de 2,4 GHz cu o putere de ieşire de 100 W. Un arc de înaltă frecvenţă este iniţiat pentru scurt timp, prin atingerea electrodului central cu o sârmă de metal izolată sau cu electrod de carbon. Electronii şi ionii sunt acceleraţi în câmpul electric şi multiplicaţi prin ciocniri. Aceştia pot excita şi ioniza gazul de lucru şi constituenţii săi şi pot disocia moleculele gazelor multiatomice. Pentru producerea torţei de plasmă este important ca gazul de lucru să aibă viteză mare la baza arzătorului şi să transporte plasma ionizată din zona câmpului de mare intensitate. Descărcarea tip torţă se

produce deasupra capătului ghidului coaxial de undă sub forma unei flăcări. Generatorul furnizează în mod continuu energie plasmei, electrodul fiind încălzit de purtători de sarcină care pătrund în el. Temperatura trebuie ajustată prin răcire pentru ca un număr suficient de mare de electroni să fie emişi pentru menţinerea torţei. Temperatura înaltă determină o limită de detecţie bună pentru elementele cu potenţial mare de excitare. Deoarece temperatura gazului ce determină disocierea este joasă, nu permite detectarea cu precizie a compuşilor greu disociabili.

Plasma cuplată inductiv. Acest sistem reprezintă o descărcare de înaltă frecvenţă fără electrozi. Ca sursă de atomizare şi excitare pentru spectrometria de emisie atomică plasma se poate obţine prin încălzirea unui curent de gaz (argon) cu ajutorul arcului electric de curent continuu, (Dumitrescu, V., Puşcaş, C., 1998), (Fig. 9.10).

Argonul este introdus în camera de ardere prevăzută cu cei doi electrozi, catodul (în partea de sus) şi anodul (în partea de jos). Arcul electric de intensitate ridicată dintre cei doi electrozi are o temperatură de aproximativ 6000°K. Proba de analizat, în stare de soluţie, se introduce în camera de ardere prin intermediul unui pulverizator, ajungând în jetul de plasmă sub formă de aerosol. În plasmă soluţiile sunt mai întâi uscate, materialul disociat şi atomii excitaţi. Excitarea atomilor formaţi este asigurată de temperatura plasmei. Pentru măsurători este importantă localizarea în plasmă a zonei unde este emisă lumina. Pentru răcirea electrozilor arzătorului cu plasmă se utilizează apă.

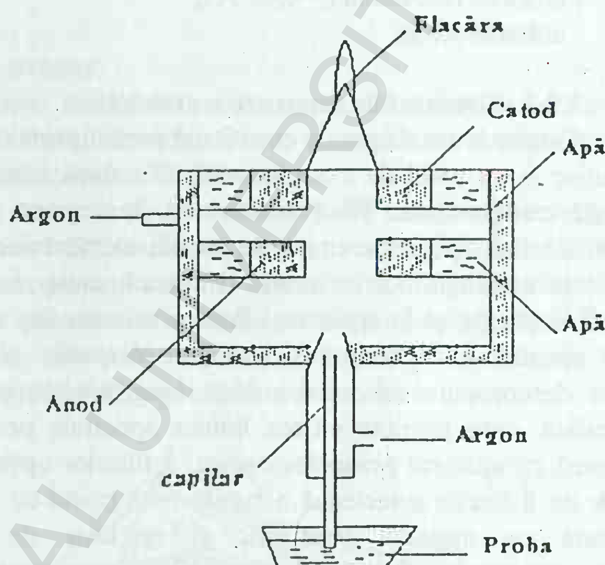


Fig. 9.10. Torţa de plasmă în arc electric de curent continuu, (Dumitrescu, V., Puşcaş, C., 1998).

Temperaturile ridicate împreună cu timpul mare de menţinere în plasmă, duc la o eficacitate crescută. Zonele externe ale plasmei conţin puţini atomi ai probei, astfel încât este greu să se producă autoabsorbţia, iar curbele de calibrare sunt liniare. Temperatura înaltă a gazului, timpul lung de menţinere în plasmă şi atmosfera chimic inertă conduc la un grad mare de atomizare chiar şi pentru compuşii stabili şi pentru elementele cu mare afinitate pentru oxigen.

Materialele solide reprezentate prin metale şi minerale trebuie aduse în stare de soluţie. Soluţia este transportată cu ajutorul unei pompe, care asigură un debit constant.

Prin utilizarea plasmei cuplată inductiv ca şi sursă de atomizare s-au îmbunătăţit limitele de detecţie pentru majoritatea elementelor trecându-se de la 10 ppm la 10 ppb.

Autoabsorbţia. Dacă în jurul unei surse de radiaţii cu lungimea de undă λ nu sunt atomi de aceeaşi natură, radiaţia se propagă fără impedimente. Cu creşterea concentraţiei unui element în probă, numărul de centre de radiaţie şi de atomi atacaţi, vaporizaţi dar neexcitaţi creşte. Astfel creşte probabilitatea de absorbţie a radiaţiei de către vaporii reci care înconjoară centrele de radiaţie. Concentraţia şi emisia de lumină nu cresc liniar. Acest fenomen se numeşte autoabsorbţie, deoarece are la bază acelaşi tip de atomi care produc emisia.

Autoabsorbția crește cu mărirea cantității de probă atacată. Deoarece aceasta din urmă este mare în cazul arcului de curent continuu și se excită în particular liniile atomice, autoabsorbția este mai pronunțată la liniile atomilor neutri decât la cele ale ionilor. Autoabsorbția lărgește liniile spectrale cu creșterea presiunii atmosferice de descărcare.

Semilărgimea Δ a liniei spectrale este lărgimea la jumătatea intensității maxime a picului liniei spectrale, (Fig. 9.11). Aceasta este în general de 0,05 Å. Motivele lărgirii radiațiilor sunt următoarele:

- radiațiile au o lărgime naturală determinată de domeniul finit de energie al tranzițiilor electronilor;
- efectul Doppler în descărcările electrice;
- lărgirea rezonantă (~ 0,01 Å);
- autoabsorbția.

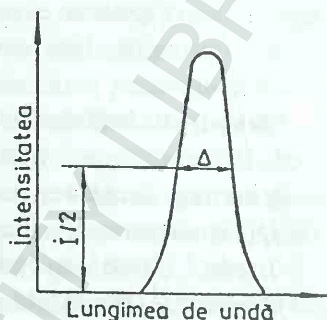


Fig. 9.11. Poziția de măsurare a semilărgimii liniei spectrale.

9.2.2. Sistemul de separare a emisiei

Sistemele de dispersie constituie partea principală a aparatelor și au rolul de a separa radiațiile după lungimile de undă componente. Până în prezent se cunosc peste 100000 de linii spectrale emise de atomii elementelor și care sunt repartizate pe un interval foarte mic al lungimilor de undă. Din acest motiv liniile spectrale trebuie separate pentru a putea fi analizate și interpretate. Pentru aceasta una din părțile constructive esențiale a unui aparat spectral îl reprezintă sistemul de dispersie al emisiei. Prin sistemul de dispersie se asigură descompunerea emisiei după lungimile de undă pe un interval mai larg pe placa fotografică, care permite citirea liniilor spectrale pentru fiecare atom. Dispersia emisiei se realizează cu ajutorul prismelor optice, a filtrelor optice sau cu rețele de difracție. Prismele și rețelele de difracție selectează o bandă cu lungimi de undă mult mai mici. Selectarea lungimii de undă cu ajutorul prismelor și rețelelor de difracție se realizează cu ajutorul monocromatoarelor. Schema generală a unui monocromator este prezentată în figura 9.12.

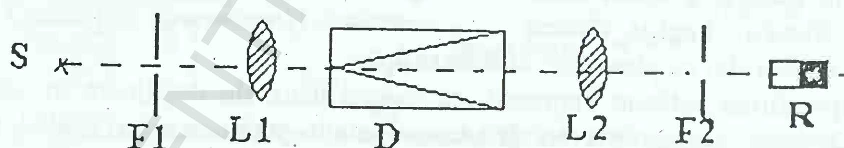


Fig. 9.12. Schema generală a unui monocromator: F_1 – fanta de intrare; L_1 – lentilă; D – element dispersiv (prismă de rețea); L_2 – lentilă de focalizare; F_2 – fantă de ieșire; R – receptor, (din V. Dumitrescu și Cristina Pușcașu, 1998).

Lumina provenită de la sursa de excitare S pătrunde în monocromator printr-o fantă de intrare F_1. Radiațiile sunt paralelizate de colimator, unde se găsește lentila L_1 și ajung la elementul dispersiv D. Acesta scindează fasciculul policromatic de la sursă în fascicule monocromatice. Un sistem de focalizare L_2 preia radiația dispersată și reproduce imaginea fantei de intrare pe care o proiectează pe fanta de ieșire F_2.

9.2.2.1. Filtrele

Cel mai simplu mod de realizare a dispersiei radiațiilor emise de către o sursă constă în utilizarea filtrelor de lumină, de absorbție sau de interferență. Cele de absorbție rețin

radiațiile nedorite prin absorbție și se construiesc din sticlă colorată, gelatină sau soluții colorate.

Filtrele de interferență sunt mult mai utilizate. Acestea sunt construite din două plăci de sticlă cu același indice de refracție, două straturi de argint, între care se găsește un strat foarte subțire (sub 1 mm) de fluorură de magneziu sau fluorură de calciu.

În filtre radiația luminoasă este reflectată succesiv între stratele de argint, producându-se stingerea unor lungimi de undă, respectiv întărirea altora prin interferență. Cu cât lărgimea benzii de transmisie este mai mică și transmitanța mai mare, cu atât filtrul este mai bun. Pentru fiecare filtru trebuie să se precizeze: transmitanța, lungimea de undă, lărgimea benzii. Există și filtre de interferență cu straturi multiple, ce se construiesc prin depunerea succesivă a mai multor straturi de dielectric cu indice de refracție mare și mic, ceea ce duce la o restrângere a benzii de transmisie.

9.2.2.2. Sisteme de dispersie cu prisme

Primul sistem de dispersie a emisiei utilizat la analiza spectrală a fost cel cu prisme, (Pinta 1980). Se bazează pe variația indicelui de refracție, n, al unui mediu (al prismei de sticlă sau cuarț), în funcție de frecvența radiației care îl străbate.

Radiațiile sursei (S), (Fig. 9.13) trec prin fanta de intrare (1) care se găsește într-un sistem convergent prin obiectivul colimator (2), astfel că, după trecerea prin acest obiectiv, fasciculul emis de un punct al fantei, situat pe axul optic al obiectivului (2) se transformă într-un fascicul paralel de raze, care străbate prisma (3) în planul secțiunii ei principale. Montajul se face astfel încât radiația de lungime de undă mijlocie din spectrul sursei, S, să fie perpendicular pe planul bisector, p, al unghiului refringent, A, al prismei.

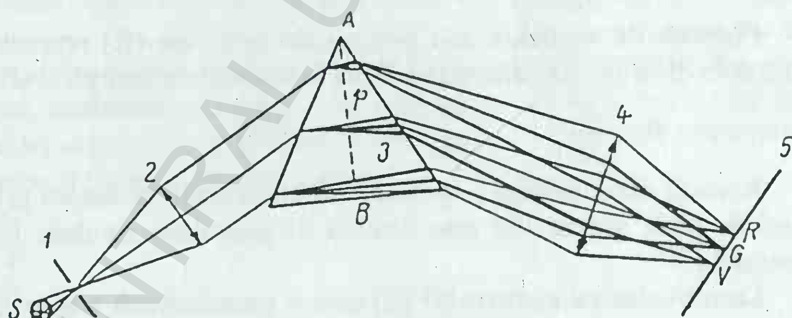


Fig. 9.13. Sisteme spectrale de dispersie cu prismă: S – sursa de radiații; 1 – fanta de intrare; 2 – obiectivul colimator; 3 – prisma; P – planul bisector; A – unghiul refringent al prismei; 4 – sistem convergent obiectiv de focalizare; 5 – plan focal, (din Lupu et al., 1986).

La ieșirea din prismă, fasciculul de lumină este focalizat de un al doilea sistem convergent-obiectiv de focalizare (4), în al cărui plan (5) se formează imaginile reale monocromatice.

Pentru domeniul ultraviolet îndepărtat se utilizează prisme confecționate din fluorină (CaF_2), pentru domeniul ultraviolet din cuarț topit, iar pentru domeniul vizibil sticla sau cuarțul. Indicele de refracție al prismei scade cu creșterea lungimilor de undă ale radiațiilor incidente, fenomen cunoscut sub numele de dispersie normală a indicelui de refracție. Puterea de rezoluție a unei prisme este cu atât mai mare cu cât baza prismei și dispersia indicelui de refracție sunt mai mari. Dispersia indicelui de refracție este dată de relația:

$$\frac{dn}{d\lambda} = \frac{n_1 - n_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \qquad (9.2)$$

unde n_1 şi n_2 sunt indicii de refracţie al materialului pentru lungimile de undă λ_1 şi respectiv λ_2.

Un spectru de emisie este un fenomen complex, deoarece este alcătuit din numeroase lungimi de undă. Dispersia se bazează pe faptul că radiaţiile cu lungimi de undă scurte sunt deviate la trecerea prin prismă mai puternic decât cele cu lungimi de undă mari. Pentru a se evita dubla refracţie a emisiei sunt întrebuinţate monocromatoare cu prismă de tip Cornu. Prisma de tip Cornu este construită din două jumătăţi de prismă de cuarţ lipite pe linia contactului optic. O jumătate este dextrogiră, iar cealaltă este levogiră. La această prismă unghiul refringent este de 60°.

Caracteristicile prismelor determină caracteristicile tehnice ale aparatului spectral, cele mai importante fiind: dispersia unghiulară, dispersia liniară, puterea de separare şi luminozitatea aparatului.

Dispersia unghiulară – reprezintă distanţa unghiulară între două linii spectrale care diferă între ele cu o lungime de undă de 1 Å. Acest parametru poate fi mărit prin diverse sisteme:

- lărgirea bazei prismei;
- folosirea unui sistem optic format din mai multe prisme;
- schimbarea materialului din care este confecţionată prisma.

De exemplu, prisma de silvină asigură o dispersie unghiulară cu 50% mai mare decât prisma de cuarţ.

Dispersia liniară (D) – este definită ca fiind distanţa pe placa fotografică exprimată în milimetri, care desparte două linii distanţate la 1 Å, conform relaţiei:

$$D = \frac{ds}{d\lambda}, \quad (9.3)$$ în care s este distanţa.

Puterea de separare sau puterea de rezolvare (R) reprezintă capacitatea aparatului spectral de a da o imagine distinctă a două linii spectrale apropiate şi se exprimă prin raportul:

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} \quad (9.4)$$

Această caracteristică a spectrografului depinde de natura prismei cu care este dotat şi de tipul de fantă utilizat. Ea este limitată de granulaţia emulsiei fotografice pe care se face înregistrarea.

Luminozitatea aparatului (C) este o caracteristică a aparatului spectral care depinde de sistemul optic al acestuia (deci inclusiv de prismă). Luminozitatea scade direct proporţional cu numărul pieselor ce intră în schema spectrografului şi cu numărul reflexelor din interiorul lui. Luminozitatea reprezintă măsura radiaţiilor care ajung la placa fotografică şi este reprezentată prin înnegrirea plăcii fotografice pe unitatea de suprafaţă şi se determină din relaţia:

$$C = \varepsilon\varphi \quad (9.5)$$

în care: ε – intensitatea fasciculului monocromatic pe unitatea de suprafaţă a plăcii;

φ – unghiul sub care se concentrează energia luminoasă pe unitatea de suprafaţă a plăcii fotografice.

Luminozitatea depinde de o serie de factori cum sunt distanţa focală a obiectivului, a camerei şi colimatorului, poziţia prismei, iluminarea fantei, poziţia casetei, respectiv a plăcii fotografice.

Principalul dezavantaj al spectrografelor cu prismă este legat de faptul că radiaţiile ultraviolete sunt absorbite de sticlă. Aceasta impune ca în funcţie de domeniul de lungimi de

undă studiat, aparatele spectrale să fie dotate cu optică de sticlă, cuarţ sau fluorină.

9.2.2.3. Sisteme de dispersie prin reţea

Sistemele de dispersie prin reţea se bazează pe difracţia luminii la trecerea printr-o reţea. Reţeaua este o placă de sticlă cu feţele plan paralele, pe suprafaţa căreia sunt trasate cu un diamant fin multe linii paralele drepte (care ajung la 3000 pe 1 mm). Reţelele de difracţie sunt utilizate din ce în ce mai mult datorită dispersiei superioare pe care o asigură. Sunt cunoscute mai multe sisteme de dispersie de acest tip. Cele mai utilizate sunt reţelele care realizează dispersia prin combinarea difracţiei cu reflexia, ceea ce conduce la scheme constructive simple ale aparatelor spectrale. Reţeaua de difracţie constă dintr-un sistem de fante înguste, egale, paralele, echidistante şi foarte apropiate una de alta. Acestea pot fi concave, (Fig. 9.14), sau plane, (Fig. 4.15), folosite în transmisie şi în reflexie, (Matei 1990).

Intensitatea spectrelor de diferite ordine scade rapid, iar în practică se utilizează doar spectrele de ordinul întâi sau doi. Un inconvenient al spectrelor de reţea îl constituie faptul că se suprapun pe anumite porţiuni spectrale de diferite ordine. Pentru evitarea acestei suprapuneri se folosesc prisme sau filtre plasate, fie înaintea reţelei pentru a pune la dispoziţia acestora un domeniu restrâns, fie după reţea, pentru a lăsa să treacă spectrul de ordinul dorit. Puterea de rezoluţie a unei reţele de difracţie (R) este dată de relaţia:

$$R = K \cdot N \qquad (9.6)$$

unde K este ordinul spectrului, N numărul total de striaţii.

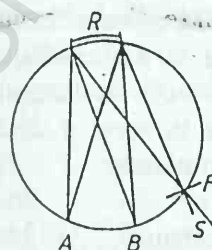


Fig. 9.14. Schema spectrografului cu reţea de difracţie curbă: S – fasciculul de lumină emisă; F – fanta spectrografului; R – reţea de difracţie; A-B – suprafaţa de focalizare a spectrului.

În construcţia spectrometrelor moderne se utilizează reţele reflectante, în trepte, denumite „echelette”, care prezintă avantajul dublării suprafeţei reflectante şi al evitării absorbţiei în placă, (din V. Dumitrescu şi Cristina Puşcaşu, 1998).

Monocromatoarele pentru ultraviolet şi vizibil folosesc reţele de difracţie cu număr de linii ce variază între 300 şi 3000 linii/mm. În ultimii ani au fost realizate monocromatoare cu reţele holografice care prezintă avantajul de a fi lipsite de astigmatism şi cu nivel de radiaţie străină foarte redus. Radiaţia care trece de fantă este transformată într-o singură radiaţie coerentă, ajunge la reţea unde este transformată în

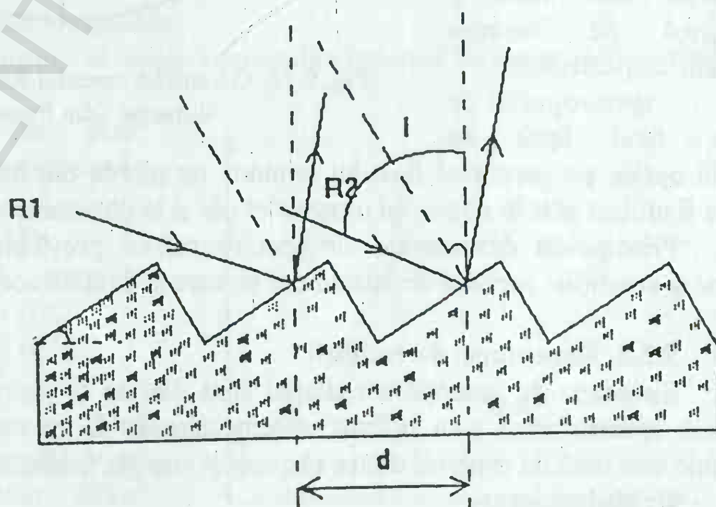


Fig. 9.15. Secţiune transversală printr-o reţea de difracţie bazată pe reflexie, denumită „echelette”.

mai multe raze înguste supuse fenomenului de interferență. Rețele de difracție pot fi localizate pe oglinzi concave autofocalizante (Rowland), astfel nu mai este nevoie de lentile focalizante adiționale. Aceste rețele au o largă aplicație la spectrometrele moderne.

Fanta primară este situată pe cercul care atinge suprafața rețelei în centrul ei şi al cărui diametru este raza de curbură a rețelei, liniile spectrale vor fi situate pe cercul Rowland. Deoarece suprafața rețelei şi cercul Rowland, sunt prin definiție, tangențiale la apexul rețelei, perpendiculara pe rețea trece prin centrul cercului Rowland. Dacă fanta primară ar fi localizată pe perpendiculară, imaginea de ordin zero a sa ar cădea chiar pe fantă. Când aranjamentul fantei este ca în figura 9.16, atunci imaginea de ordin zero este imaginea sa în oglindă, referindu-se la perpendiculară. Spectrul se întinde în stânga şi în dreapta ordinului zero, spectrometrele folosind regiunea aflată între acesta şi fanta primară, lungimile mici de undă fiind către ordinul zero. Limita lungimilor mari este determinată de locul de montare al fantei primare.

O cale de reducere a radiației străine o constituie cuplarea în serie a două monocromatoare şi obținerea unui monocromator dublu, ceea ce duce, totodată la dublarea rezoluției şi a dispersiei. Dispersia realizată prin rețea prezintă unele avantaje în raport cu cele oferite de sistemul de prisme:

- spectrografele cu rețea asigură o dispersie mai mare şi uniformă pe întreaga lungime a spectrului;
- spectrograful cu rețea, fiind lipsit de detalii optice pe parcursul fluxului luminos nu pierde din intensitatea fasciculului luminos şi poate fi utilizat atât în domeniul ultraviolet cât şi în domeniile vizibil şi infraroşu apropiat.

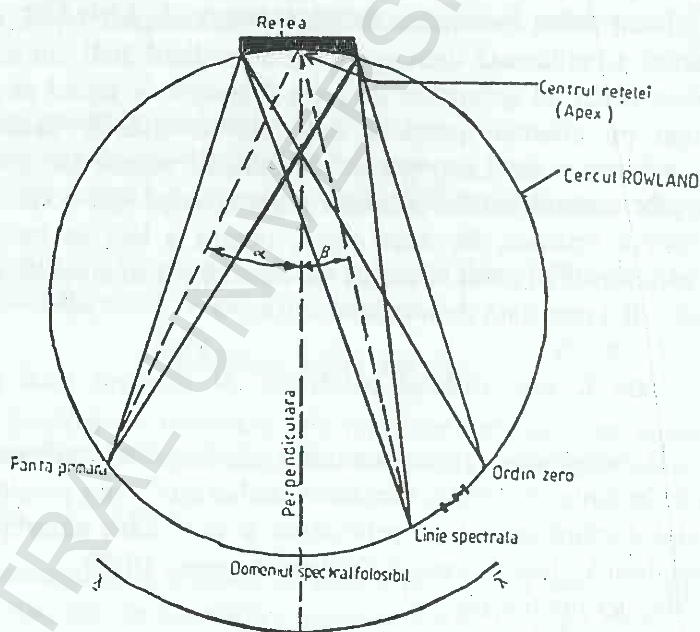


Fig. 9.16. Geometria cercului Rowland cu dispunerea rețelei de difracție, (din Pumnea et al., 1988).

Principalele dezavantaje ale spectrografelor prevăzute cu rețea sunt prețul de cost ridicat şi condițiile speciale de întreținere pe care le solicită acest sistem de dispersie.

9.2.3. Receptorul de radiații

Sistemele de recepție a radiației sunt plasate la ieşirea din sistemul de dispersie. La primele spectrometre s-au utilizat sisteme simple de recepție. Sensibilitatea sistemului de recepție este dată de raportul dintre răspuns şi energia fasciculului incident.

Ochiul omenesc

Acest sistem de recepție a fost folosit la spectrometrele de construcție simplă. Ochiul este utilizat doar pentru radiații din domeniul vizibil al spectrului având sensibilitatea maximă la 550 nm.

Placa spectrală

La aparatele moderne recepţia se realizează prin înregistrarea pe plăci fotografice sau prin măsurători fotoelectrice. Majoritatea aparatelor spectrale aflate în funcţiune sunt echipate cu un sistem de recepţie bazat pe înregistrările fotografice pe plăci. Placa spectrală este un receptor fotochimic, format dintr-o placă de sticlă pe care este depusă într-un strat de gelatină o halogenură de argint. La acest tip de spectrometre sistemul de înregistrare este reprezentat printr-un aparat foto.

Sistemul fotografic de înregistrare a luminii reprezintă în fapt o cameră fotografică prevăzută cu un obiectiv, o casetă fotografică şi plăci fotografice cu emulsii de granulaţie diferită. Fiabilitatea acestui sistem şi mai ales sensibilitatea emulsiei fotografice sunt deosebit de importante în realizarea analizelor.

Prin iluminarea plăcii cu radiaţii se produce o imagine latentă pusă în evidenţă prin reducerea argintului la argint metalic prin introducerea plăcii într-un revelator. Spectrele de emisie apar pe placa spectrală, (Fig. 9.17) sub forma unor linii cu diverse înnegriri. (Matei 1990). Gradul de înnegrire este dependent de intensitatea radiaţiei incidente, de tipul de expunere, la care se pot adăuga şi alţi factori. Înnegrirea unei plăci spectrale D (numită şi densitatea optică) este definită de relaţia:

$D = \log 1/T$ (9.7), unde T este transmisia plăcii.



Fig. 9.17. Spectrul de emisie obţinut în arc electric.

Înnegrirea D este proporţională cu logaritmul expunerii:

$D = \gamma \log KE - g = \gamma \log K \cdot I \cdot t - g$ (9.8)

Unde: - γ – factor de contrast al plăcii;
- K – factor de proporţionalitate;
- g – inerţia emulsiei fotografice;
- E – expunerea (produsul dintre intensitatea radiaţiei incidente şi t – timpul cât acţionează radiaţia).

Curba caracteristică a unei plăci spectrale, (Fig. 9.18) prezintă următoarele domenii:

- domeniul de expunere (AB);
- domeniul înnegririi normale (folosit în determinări cantitative) (BC);
- domeniul supraexpunerii (CE).

Detectorii fotoelectrici

Dezvoltarea electronicii a făcut posibilă înlocuirea metodelor fotografice cu metode fotoelectrice, care dau direct valorile intensităţilor. Detectorii fotoelectrici se bazează pe interacţiunea radiaţiei cu o suprafaţă reactivă care

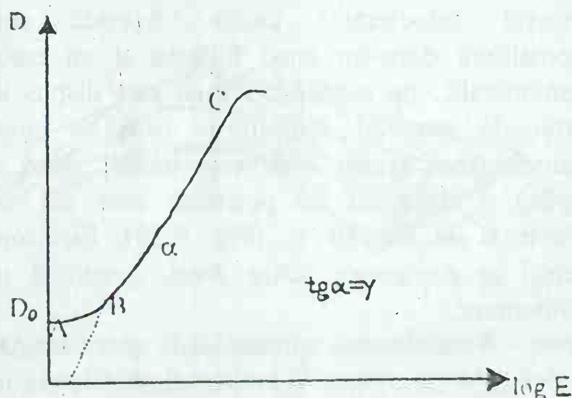


Fig. 9.18. Curba caracteristică a unei plăci spectrale. (Dumitrescu V., Puşcaşu Cristina, 1998).

produce fotoelectroni, ca urmare a fenomenului de emisie fotoelectrică sau care produce tranziții electronice în stări energetice în care se produce fotoconducția. Curentul fotoelectric integrat este o măsură a intensității liniei. Acest sistem de detecție este cuplat și condus automat de un calculator.

Celula fotovoltaică

Acest sistem de recepție se bazează pe efectul fotoelectric intern și prezintă un maxim de sensibilitate la circa 550 nm. Sistemul constă dintr-un electrod plat de fier sau cupru pe care este depus un strat de material semiconductor (seleniu), acoperit cu un strat metalic subțire de argint, aur sau plumb care servește ca electrod colector, (Fig. 9.19).

În acest sistem de recepție o radiație ce cade pe semiconductor determină desfacerea legăturilor sale covalente și se formează electroni ce migrează în banda de conducție, generând goluri pozitive ce migrează în sens invers electronilor. În acest fel se generează un curent electric cu intensitate proporțională cu numărul de fotoni incidenți pe suprafața conductorului.

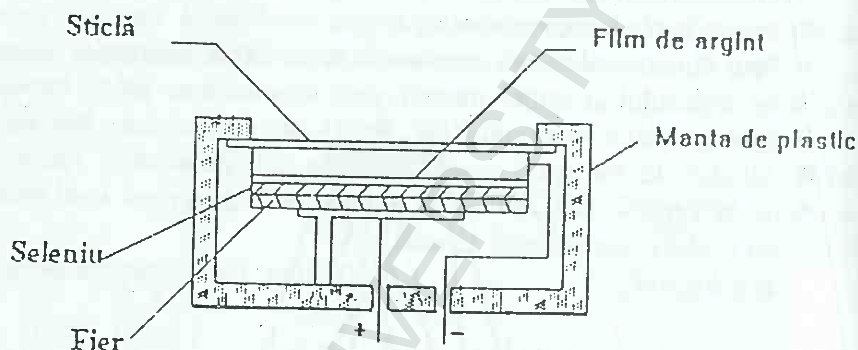


Fig. 9.19 Reprezentarea schematică a unei celule fotovoltaice, (Dumitrescu V., Pușcașu Cristina, 1998).

Fotodioda

Fotodioda este specifică domeniului vizibil al spectrului. Aceasta este formată din două domenii ale aceluiași semiconductor, care prin dopare cu impurități capătă o conducție electronică mai mare. Fotodiodele cu siliciu au un domeniu larg al sensibilităților spectrale de până la $\lambda = 1100$ nm. Toate fotodiodele au o stabilitate foarte bună la antișoc și antivibrație.

Celula fotoelectrică

Celula fotoelectrică constituie un detector de radiații electromagnetice bazat pe efectul fotoelectric intern. Acestea sunt constituite dintr-un anod filiform și un catod semimetalic, pe suprafața căruia este dispus un strat de material foto-emisiv care va emite fotoelectroni atunci când este iradiat, dacă se aplică o diferență de potențial între cei doi electrozi de 40-250 V, (Fig. 9.20). Electronii emiși se deplasează către anod, generând un fotocurent.

Sensibilitatea fotocelulei și domeniul spectral în care poate fi utilizat depind de natura materialului fotosensibil și de modul în care a fost acesta depus pe catod. Celulele fotoelectrice cu gaz au o sensibilitate mare, deoarece

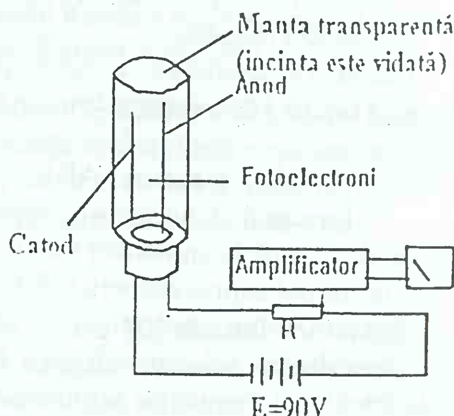


Fig. 9.20. Reprezentarea schematică a unei celule fotoelectrice și a circuitului său extern (V. Dumitrescu, Cristina Pușcașu, 1988).

fotoelectronii rapizi ionizează în domeniul lor moleculele de gaz, generând un fotocurent mult mai mare.

Fotomultiplicatorul

Înregistrarea se realizează prin intermediul unor fotomultiplicatoare sau microfotometre ataşate sistemului analitic. Acestea sunt mult mai sensibile decât celulele fotoelectrice, deoarece îmbină efectul emisiei fotoelectrice cu efectul emisiei secundare, realizându-se o amplificare de circa 108 ori, direct în interiorul său, înainte de amplificarea propriu-zisă.

Amplificarea externă se realizează prin introducerea de electrozi suplimentari (9-12), numiţi dinode, fiecare dintre aceştia aflându-se la un potenţial mai pozitiv decât cel de dinaintea lui. Fotoelectronii primari vor fi atraşi de prima dinodă, de unde vor smulge 2-5 electroni secundari. Aceşti electroni secundari vor fi şi ei acceleraţi în continuare, emisia secundară repetându-se pe fiecare dinodă, (Fig. 9.21, din V. Dumitrescu şi Cristina Puşcaşu, 1998).

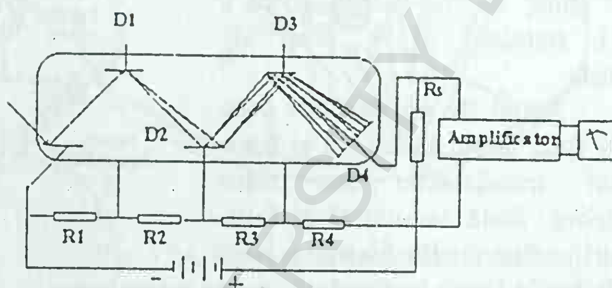


Fig. 9.21. Reprezentarea schematică a unui fotomultiplicator şi a circuitului său electric.

Sensibilitatea fotomultiplicatorului depinde de curentul de fond care trece prin sistem când acesta este plasat în întuneric complet. Principalul avantaj al acestui sistem este valoarea mare a factorului total de amplificare. Fluctuaţiile curentului de întuneric constituie factorul principal care limitează sensibilitatea de prag.

9.2.4. Sisteme de construcţie ale spectrografului de emisie

Un aparat spectral de emisie reprezintă o instalaţie complexă care, în afara componentelor principale, descrise anterior, mai cuprinde o serie de alte lentile, fante, colimatoare, diafragme, care să asigure o bună rezoluţie a emisiei şi o mare precizie, sensibilitate şi reproductibilitate a analizelor. Schema unui spectrograf cu înregistrare pe plăci spectrale este prezentată în figura 9.22.

Spectrometrele moderne realizează înregistrarea semnalului pe cale fotoelectrică. O configuraţie schematică a unui asemenea aparat este prezentată în figura 9.23. Aceste sisteme analitice au ca şi sursă de emisie jetul de plasmă, fiind sisteme analitice de mare sensibilitate.

Radiaţia provenită de la sursă (de tip ICP) trece printr-o fantă şi ajunge la reţeaua

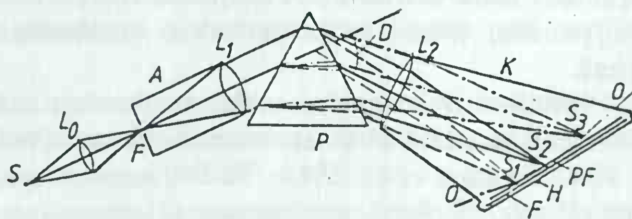


Fig. 9.22. Schema unui spectrograf cu prismă: S – sursa de emisie; L_o – lentilă de focalizare; B –fanta aparatului; A – colimatorul; L_1 – obiectivul colimatorului; P – prismă; L_2– obiectivul camerei; K – camera; F – caseta; PF – placa fotografică; S_1-S_2-S_3 – imaginea fantei; H – axa de rotire a casetei, (Matei 1990).

concavă. Radiaţia secundară trece prin fantele secundare şi cade pe o pereche de oglinzi prevăzute cu aperturi. Oglinzile sunt aliniate astfel încât radiaţia liniei standard cade pe un foto-tub, iar cea a liniei de analiză pe celălalt foto-tub, ambele foto-tuburi se găsesc într-un plan diferit faţă de cercul Rowland. Aperturile sunt controlate astfel încât la fiecare pas al analizei, doar două raze ajung la foto-tuburi, adică a liniei standard şi a liniei de analiză.

Astfel de aparate pot avea reţea fixă, fantă secundară şi foto-tuburi translatabile sau reţea rotitoare, fantă secundară şi foto-tuburi fixe. Profilarea liniei analitice în fanta secundară, prin mişcări mecanice automate controlate de calculator, se face cu mare fineţe, rezultând o acurateţe mare a reglajelor şi deci a analizelor.

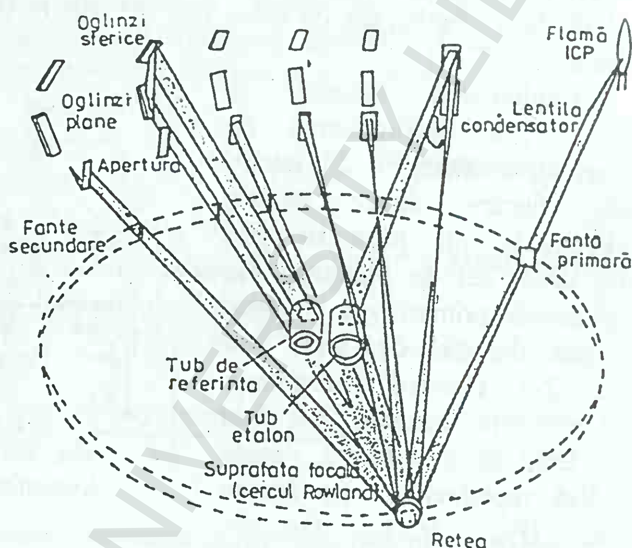


Fig. 9.23. Reprezentarea schematică a spectrometrului secvenţial, (din Pumnea et al., 1998).

Spectrometrul are o distanţă focală de 1 m. Reţeaua este rotită de un motor pas cu pas, controlat de un calculator cu viteze mici de rotaţie cuprinse între câteva mii de paşi pe secundă şi un pas la câteva secunde (20 paşi/Å). Dacă se specifică în programul de analiză mai multe lungimi de undă, atunci ele sunt baleiate în ordinea crescătoare a lungimii pentru micşorarea timpului de analiză. La fiecare linie specifică se verifică dacă intensitatea este mai mare decât a fondului (se fac nouă măsurători la fiecare lungime de undă). Prin aplicarea unei ecuaţii matematice generale, pentru profilul liniei spectrale (distribuţia Gauss) se calculează maximul intensităţii. Abaterile poziţionării maximului intensităţii faţă de lungimile de undă standard pot fi detectate cu ajutorul unei surse de referinţă încorporate (lampă cu mercur) şi corectate prin calcule. Dacă timpul permite, atunci se poate baleia tot domeniul spectral, executându-se o analiză completă.

Spectrometrele pentru analiză simultană au atâtea canale de ieşire (fante secundare) câte elemente urmează să fie analizate. La fiecare fantă de ieşire este plasat câte un foto-tub, (Fig. 9.24, din Lupu et al., 1986). Radiaţiile provenite prin excitarea atomilor probei cu arcul electric (1) trec prin lentila condensoare (2) şi apoi prin fanta primară (3), care se găseşte ca şi fantele secundare şi reţeaua de difracţie pe cercul Rowland. Radiaţiile monocromatice sunt difractate de reţeaua de difracţie (4), sub formă de radiaţii monocromatice, ce urmează să fie selectate de către fantele secundare (5). Cu ajutorul unei oglinzi plane (6) şi a unei oglinzi sferice (7) linia spectrală este focalizată pe un foto-tub (8). Obturatoarele (12) permit trecerea numai a unei singure linii spectrale pe acest foto-tub. Foto-tubul (9) serveşte numai ca referinţă, fiind utilizat pentru măsurarea liniei spectrale a fierului, linie ce trece prin fanta secundară (10).

Spectrometrul secvențial are o construcție simplă, este mult mai ieftin, dar durata de analiză este mult mai mare. Cel simultan asigură o viteză mare de analiză. Valoarea intensității curentului de descărcare este preluată de calculator, eliminându-se eroarea de deviere, eroarea datorită instrumentelor de măsură, sau a unor eventuali factori externi, afişându-se pe terminal direct valoarea concentrației.

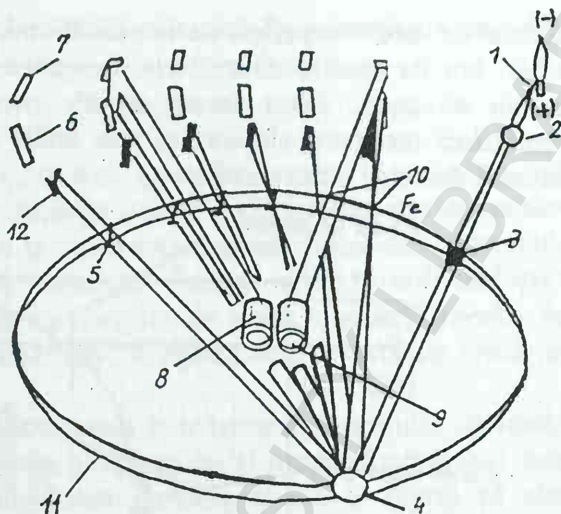


Fig. 9.24. Reprezentarea schematică a unui spectrometru cu analiză simultană, (din Lupu et al., 1986).

9.2.5. Sisteme pentru analiza simultană multielemente în sistem ICP – AES

Aşa cum a fost concepută inițial metoda de analiză cu plasmă cuplată inductiv este o metodă multielemente ce foloseşte un policromator cu fantă fixă pentru determinări simultane. Noile sisteme ICP au atins un nivel de performanță ridicat. Acestea se utilizează în acele domenii în care este necesară analiza unui număr mare de elemente ca în cazul determinărilor din domeniul protecției mediului şi geologiei. Spectrometrul de emisie atomică în plasmă cuplată inductiv este alcătuit din:

- sursa de plasmă;
- sistemul optic (monocromator şi/sau poli-cromator);
- sistemul de introducere a probei;
- sistemul de înregistrare, evaluare, prelucrare şi stocare a informației analitice.

Sistemele cu monocromator au câştigat tot mai mult teren datorită prețului scăzut, cât şi pentru posibilitatea de a alege liber liniile dorite ceea ce le face mai uşor de utilizat pentru matrici complexe. Sunt totuşi mai puțin productive decât policromatoarele. Policromatoarele au o construcție simplă, fiind alcătuite din: lentile, fantă de intrare, rețea de difracție şi fante secundare pentru a separa liniile spectrale. Unele policromatoare sunt mai complexe, conținând oglinzi suplimentare şi două rețele de difracție separate, permițând analiza mai multor linii spectrale, (Fig. 9.25, din V. Dumitrescu şi Cristina Puşcaşu, 1998). Toate policromatoarele conțin dispozitive suplimentare ce permit baleierea unor mici porțiuni din spectru.

Spectrometrele cu vid sunt folosite pentru măsurători la lungimi de undă mici cuprinse între 20 – 170 nm. În această zonă sunt plasate liniile pentru carbon, fosfor, sulf. Rețeaua de difracție folosită ca element dispersiv în policromatorul ICP – AES este o rețea concavă.

Două tipuri de rețele se folosesc în aceste policromatoare: rețele de difracție concave clasice (cu trăsături) şi rețele holografice. Rețelele clasice conțin întotdeauna imperfecțiuni de diferite tipuri, care pot duce la apariția de linii spectrale interferente în diverse zone ale spectrului. În activitatea practică analitică totuşi nu pun mari probleme.

Rețelele holografice sunt construite printr-un proces fotografic de interferență produs de lumina unui lasser. Acestea sunt mai bune pentru captarea luminii şi au o rezoluție mult mai mare. Nu conțin imperfecțiuni care să producă linii străine în spectru. Din aceste motive au o largă răspândire în sistemele ICP – AES. Nu se utilizează pe scară mare pentru că

spectrele de ordin superior au intensități mici. Rețelele clasice prin alegerea unui unghi potrivit, pot da spectre de ordinele doi şi trei de mare intensitate, acoperind astfel un larg domeniu de undă. Acest sistem analitic permite, prin liniile de lungimi mari de undă, determinarea metalelor alcaline, şi prin liniile de ultraviolet de vid determinarea sulfului şi fosforului, folosind o rețea clasică.

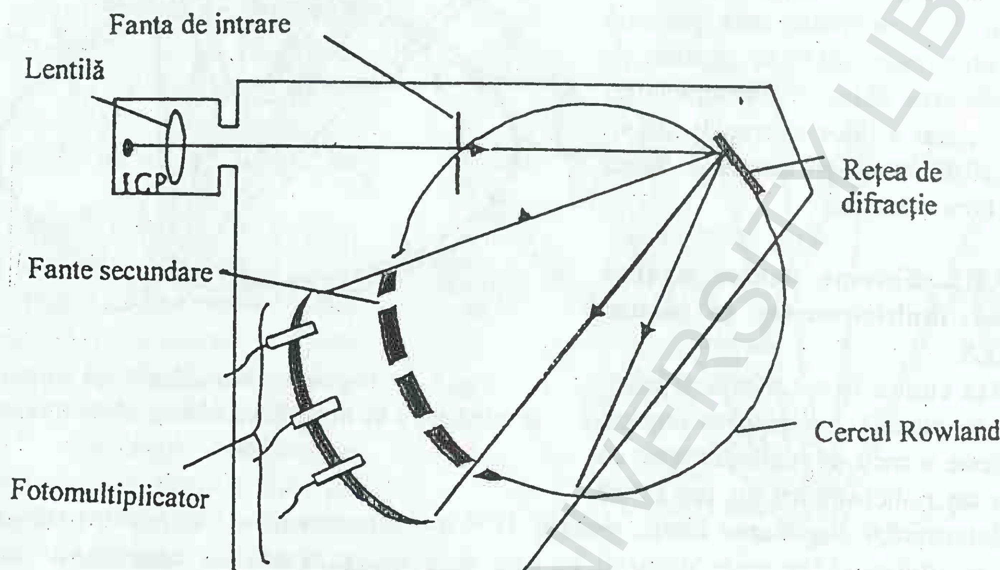


Fig. 9.25. Schema unui sistem policromator în montaj Pachen – Runge.

Când fanta de intrare şi rețeaua sunt pe cercul Rowland, cu rețeaua tangentă la cerc, atunci pentru fante mici, liniile spectrale difractate vor fi de asemenea focalizate pe cerc. Diametrul cercului Rowland este egal cu raza de curbură a rețelei. Policromatoarele au diametrul cercului de 1 m sau mai mult. În combinare cu rețeaua de 1200 linii mm^{-1} se obține o dispersie reciprocă de ordinul unu şi o dispersie mai mare pentru ordine mai mari ale spectrelor. Astfel, fanta de ieşire cu o deschidere de 50μm izolează o porțiune din spectrul de ordinul I de aproximativ 0,05 nm, (V. Dumitrescu şi Cristina Puşcaşu, 1988).

Pentru detecție se foloseşte cel mai adesea fotomultiplicatorul, pentru măsurarea luminii. Fotomultiplicatorul acoperă cu uşurință domeniul de lungimi de undă cerut de analiza în ICP. Acesta este foarte bun şi în cazul spectrometrelor speciale care se utilizează sub 200 nm şi peste 650 nm. Pentru a se elimina dilatarea şi contractarea policromatoarelor este necesar să se mențină o temperatură constantă de 30-40°C.

9.3. Efectuarea analizei spectrale

Prin această metodă de analiză spectrală de emisie pot fi identificate elementele chimice componente ale unei probe cât şi dozate, ceea ce înseamnă că această analiză asigură atât determinări calitative cât şi cantitative. Metoda spectrală de emisie se aplică în general pentru determinarea elementelor ce se găsesc în conținuturi scăzute sub formă de impurități în materialul de analizat. Metoda de analiză calitativă este foarte simplă, în schimb metodica de determinare cantitativă este foarte complexă.

Pentru spectrometrele cu înregistrare fotoelectrică determinările cantitative se efectuează prin transformarea semnalului electric în valori numerice. Pentru aceste determinări se utilizează un calculator care este cuplat sistemului analitic. Prin acest sistem se

pot obţine direct valorile analitice fără a fi nevoie de sistemul de determinare calitativ şi cantitativ efectuat pentru plăcile spectrale, care a devenit un sistem depăşit.

9.3.1. Analiza calitativă

Determinările se pot efectua după înregistrarea spectrului şi după developarea plăcii fotografice. Analiza calitativă constă într-o operaţie de „citire" a plăcii, respectiv de stabilire a legăturii dintre poziţia liniei spectrale în spaţiu şi un anumit element chimic din materialul de analizat. Această determinare este posibilă deoarece fiecare element are un spectru caracteristic în care se găsesc linii spectrale cu lungimi de undă specifice diferite de a celorlalte elemente chimice din tabelul lui Mendeleev. Imaginea unui spectru de emisie este prezentată în figura 9.17.

Determinările calitative cele mai precise constau în măsurarea lungimilor de undă pe care le posedă, începând dintr-un punct oarecare al spectrului şi mergând până la o linie a cărei lungime de undă este cunoscută. Dificultatea metodei constă în faptul că atomii elementelor supuşi la diferite grade de excitare pot să emită un număr imens de linii spectrale cu lungimi de undă diferite, care toate ar trebui măsurate şi identificate.

În practica analitică curentă se lucrează prin combinarea a două principii interpretative: utilizarea „liniilor ultime" şi a unui spectru de comparaţie. Spectrul unui element este constituit din linii cu intensităţi diferite. Pentru analiza calitativă sunt alese acele linii, intense şi foarte intense, ale unui element care pot fi recunoscute pe spectru chiar la diluţii repetate ale elementului excitat; acestea sunt „liniile ultime", cu alte cuvinte cele care dispar ultimele din spectru când elementul chimic cărora le aparţin este diluat din ce în ce mai mult.

Identificarea liniilor spectrale se face în funcţie de lungimea de undă, iar atribuirea lor unuia sau altuia dintre elementele chimice este realizată prin întrebuinţarea unor tabele de linii spectrale. În aceste tabele sunt nominalizate practic toate liniile spectrale ale tuturor elementelor în intervalul $\lambda \in$ (1 800-10 000) Å.

Datorită prezenţei unui număr mare de linii în spectru cât şi celor din tabele în activitatea practică, se utilizează metoda comparaţiei. Această metodă constă în introducerea pe placa fotografică a materialului analizat a unui spectru bine cunoscut prin poziţia liniilor sale şi acesta este spectrul fierului. Înregistrarea acestui spectru de comparaţie alături de spectrele elementelor de dozat se poate realiza prin introducerea acestuia în electrozi. Spectrul fierului constă dintr-un număr mare de linii spectrale distribuite pe un interval mare al spectrului, linii care au lungimi de undă bine stabilite. Dintre aceste linii s-a ales un număr mic de „linii standard" care conduc la stabilirea poziţiei liniilor spectrale a oricărui element analizat, (Fig. 9.26).

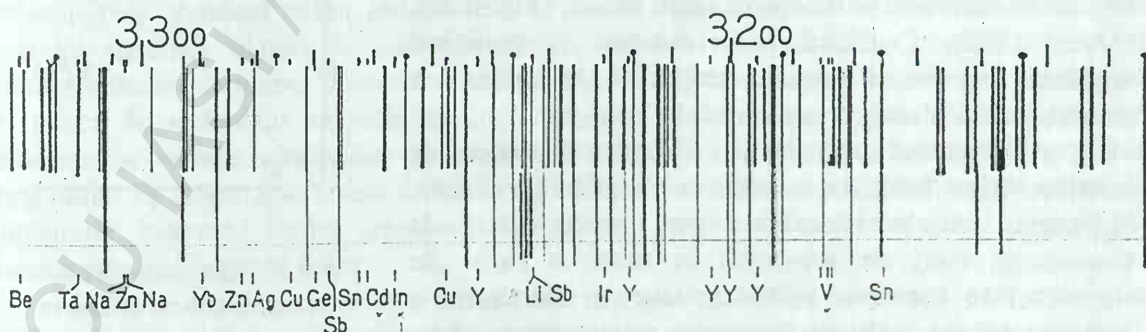


Fig. 9.26. Spectrul fierului şi poziţiile elementelor de analizat.

Citirea liniilor spectrale pe plăcile fotografice poate fi făcută prin utilizarea unor aparate auxiliare pentru identificarea pozițiilor lor pe spectru. Se întrebuințează astfel:

- o lupă cu scală (cu puterea de mărire de 10 ori);
- un microscop comparator (cu puterea de mărire de 15 ori);
- un spectroproiector care asigură o mărire de 20 de ori este cel mai mult folosit.

9.3.2. Analiza cantitativă

Determinarea elementelor chimice dintr-o probă prin analiza spectrală de emisie se poate face prin metode semicantitative cât și prin metode cantitative fotometrice. În mod curent pot fi utilizate metodele semicantitative care se realizează rapid pentru că metodologia de lucru este mult mai simplă. Metodele cantitative sunt mult mai complexe și necesită un timp mai îndelungat pentru efectuarea lor și etaloane pentru comparație.

9.3.2.1. Principiile analizei cantitative

Analiza cantitativă a elementelor într-o probă prin spectrografia de emisie se bazează pe relația existentă între intensitatea liniei emise și concentrația elementului determinat în vaporii din sursa de excitare. Experiența a arătat că intensitatea liniei spectrale este în funcție de concentrația elementului care a produs-o. În realitate, intensitatea dată de elementul din proba de analizat este influențată de elementele matricei. Însă dependența liniară de concentrație a intensității liniei spectrale este condiționată de mai mulți factori:

- condițiile de excitare a spectrului;
- intensitatea curentului în arc;
- distanța dintre electrozi;
- timpul de expunere a materialului în sursă;
- calitatea și sensibilitatea plăcii fotografice;
- parametrii aparatului spectral.

Pentru că intervin foarte mulți factori în realizarea analizei cantitative în activitatea practică nu se măsoară intensitatea absolută a liniilor spectrale ale elementului analizat, ci intensitatea relativă a liniei lui și a elementului de comparație. Pentru a arăta dependența intensității liniilor spectrale de conținutul elementelor în sursă se folosește relația directă:

$$I = aC^b \qquad (9.9)$$ sau cea logaritmică:

$$\lg I = \lg a + b \lg C \qquad (9.10)$$

în care: I – intensitatea liniei spectrale; C – concentrația atomilor în sursă; a și b – constante de mai mulți factori.

Aceste ecuații arată că dependența concentrației (C) de intensitate (I) este aproximativ liniară, (Fig. 9.27), (Matei 1990). Coeficientul b, denumit și coeficient unghiular, reprezintă tangenta unghiului de înclinare a dreptei, iar mărimea lg a este ordonata la origine.

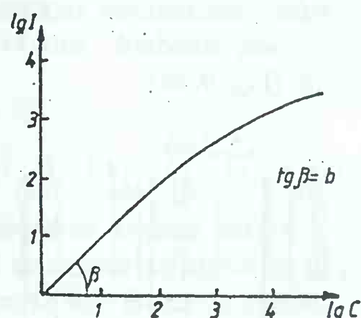


Fig. 9.27. Diagrama de calibrare construită prin utilizarea atenuatorului în trepte, (după Matei 1990).

Coeficientul unghiular (b) care este dependent de autoabsorbția liniei spectrale are valori variabile. Fenomenul de autoabsorbție apare atunci când, la concentrații mari ale substanței în sursă, o parte din vaporii ei se împrăștie în zonele laterale. Constanta *a* depinde de condițiile de trecere a substanței în stare excitată în sursa de lumină. De aceea pentru fiecare probă

de analizat trebuie să se cunoască, anterior analizei, regimul ei de ardere cantitativă.

9.3.2.2. Etaloane utilizate pentru analiza spectrală cantitativă

Determinările cantitative se realizează numai prin utilizarea unor etaloane, care au un conținut bine determinat în elementele de analizat și care dau rezultate reproductibile pentru fiecare analiză. Se subînțelege că aceste probe etalon trebuie să corespundă din punct de vedere al compoziției chimice și al stării fizice cu proba de analizat, mai precis să corespundă elementele chimice urmărite și să aibă același grad de mojarare și umiditate cu proba de analizat. Preparate sub formă de pulberi, etaloanele trebuie să constituie o serie de probe în care concentrația elementului de determinat variază într-un interval de la simplu la triplu astfel: 3%; 1%; 0,3%; 0,1%; 0,03%; 0,01%; 0,001%; 0,0001%.

9.3.2.3. Metodologiile de determinare semicantitativă

Sunt utilizate în mod frecvent patru metode semicantitative în analiza spectrală. Aceste metodologii sunt următoarele: metoda liniilor ultime; metoda probelor standard sau metoda spectrelor de comparație; metoda standardului intern; metoda atenuatorului în trepte.

Metoda liniilor ultime este frecvent utilizată în analiza semicantitativă. Liniile ultime fiind acelea care se mențin în spectru la diluarea repetată a componentului responsabil de producerea lor. Se subînțelege că ele sunt acelea care dispar ultimele din spectru. Dacă se cunosc deci limitele minime de concentrație ale componentului la care aceste linii dispar și cunoscând diluția aplicată în cursul procesului analitic putem determina concentrația elementelor în proba de analizat.

Metoda este însă dificilă deoarece solicită mai multe expuneri la aparat a probei diluate în diverse concentrații și păstrarea unor condiții de lucru identice la fiecare determinare.

Metoda probelor standard sau metoda spectrelor de comparație constă în utilizarea unui set larg de etaloane a căror concentrație, mai mică sau mai mare, este apropiată de concentrația elementului de analizat. Aceste spectre se înregistrează pe aceeași placă fotografică pe care se înregistrează spectrul probei de analizat. După developarea plăcii se compară succesiv spectrul probei analitice cu cele ale etaloanelor și din raportul intensităților se determină concentrația elementului în probă. Această metodă este dificilă pentru că necesită un număr mare de etaloane care sunt foarte costisitoare. Precizia acestei determinări este destul de bună pentru că se utilizează un număr mare de etaloane.

Metoda standardului intern

Pentru a se evita influența factorilor analitici asupra intensității liniei spectrale se determină în probă un al doilea element, cu conținut constant. Acest element poartă denumirea de standard intern sau element de bază. După expunere se măsoară intensitatea liniei lui spectrale alături de linia elementului de determinat, întrucât acestea au suferit aceleași influențe în timpul procesului analitic. Perechea de linii aleasă trebuie să fie apropiată din punct de vedere al lungimii de undă, al intensității și al potențialului de excitare și constante la variația condițiilor de excitare. Aceste linii se numesc linii omoloage, linia elementului de determinat având denumirea de linie de analiză, iar cealaltă standard intern de comparație. Numărul liniilor omoloage este cu atât mai mare cu cât spectrul elementului analizat este mai bogat în linii.

Metoda are o precizie mai mare când intensitatea liniilor omoloage este egală. Ea prezintă două avantaje principale și anume: folosirea tehnicii fotometrice pentru aprecierea concentrației în funcție de egalitatea înnegririi a două linii spectrale și faptul că nu solicită

etaloane pentru fiecare analiză.

Metoda atenuatorului în trepte

La această metodă se utilizează un atenuator introdus în fața fantei spectrografului. Ca urmare fiecare linie de pe spectrogramă apare divizată într-o serie de trepte cu intensități (sau înnegriri) descrescânde. Numărul de trepte de pe o linie spectrală depinde de concentrația elementului. Metoda solicită utilizarea etaloanelor, de concentrație bine cunoscută, care sunt fotografiate pe placă, prin utilizarea atenuatorului în trepte. Din datele obținute se construiește o diagramă de calibrare în coordonatele T/lg C, (Fig. 9.28) în care T reprezintă transmisia treptelor, iar C concentrația. Pe această diagramă, variației concentrației elementului cu o unitate trebuie să îi corespundă aceeași variație a intensității, respectiv a numărului de trepte.

Cu această diagramă se compară linia elementului de analizat al cărui spectru a fost înregistrat în condiții identice cu cele folosite la înregistrarea etaloanelor.

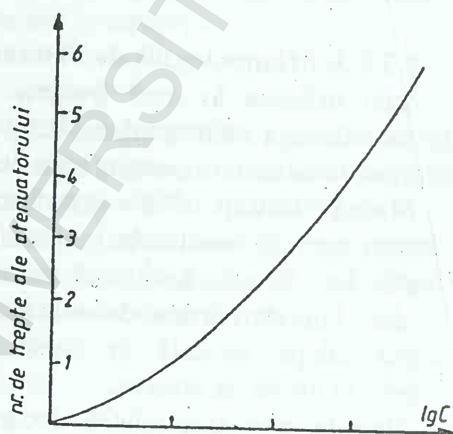


Fig. 9.28. Diagrama de calibrare construită prin utilizarea atenuatorului în trepte, (după Matei 1990).

9.3.2.4. Metode cantitative fotometrice

Toate metodele cantitative au la bază relația dintre concentrație și intensitate și constau din măsurarea intensității relative a liniilor spectrale cu ajutorul unui microfotometru. Schema de principiu a unui asemenea aparat este redată în figura 9.29.

Pentru determinarea unor componente în proba de analizat se folosesc o serie de curbe de etalonare în coordonatele I/C în care C este concentrația și I – intensitatea liniei acestui element. Construite deci pe baza unor etaloane aceste curbe se numesc „diagrame de calibrare".

Pentru obținerea unor valori corecte ale intensității liniilor trebuie introduse corecțiile corespunzătoare fondului continuu care se găsește atât în spectrul probei cât și al etalonului. Valoarea intensității fondului plăcii fotografice se măsoară cu microfotometrul în imediata vecinătate a liniei spectrale analitice. Diagrama de calibrare poate fi construită prin mai multe metode.

Metoda celor trei etaloane constă în măsurarea înnegririi (D) a liniilor analitice și determinarea concentrației (lg C) a elementelor care au determinat aceste linii pe o diagramă de calibrare construită pe baza unui număr minim de trei etaloane. Pentru efectuarea diagramei de calibrare se înregistrează spectrele etaloanelor, de concentrație bine cunoscută, pe aceeași placă fotografică cu spectrul probei analitice. Curba de calibrare este cu atât mai corect construită cu cât este mai mare numărul etaloanelor. Ea se construiește pentru fiecare placă în parte, ceea ce duce la eliminarea factorului de contrast al plăcii fotografice. Precizia metodei crește dacă atât probele etalon cât și probele de analizat se înregistrează de mai multe ori, iar pentru determinări se folosește valoarea medie a înnegririi.

Această procedură este deja depășită deoarece instrumentele moderne folosesc tehnicile digitale și calculatoare. În memoria calculatorului, se înregistrează formula curbei de etalonare. Curba de etalonare poate fi obținută prin metoda celor mai mici pătrate, sau prin calcule de regresie. Calculatoarele analitice au programe făcute pentru astfel de calcule. În anumite cazuri, curba de gradul întâi, o linie dreaptă, este suficient de bună. Dacă domeniul de

concentraţie este larg se folosesc curbe de ordinul doi sau trei. Calculatorul înmagazinează parametri curbei şi îi foloseşte în lucrul de rutină, pentru a calcula concentraţiile de la intensităţile măsurate.

Metoda diagramei constante presupune că factorul de contrast este constant pentru un set întreg de plăci fotografice, emise de acelaşi producător la aceeaşi dată, plăci care sunt expuse şi developate în mod identic. Construirea diagramei se realizează în acest caz pentru întreg setul de plăci spectrale.

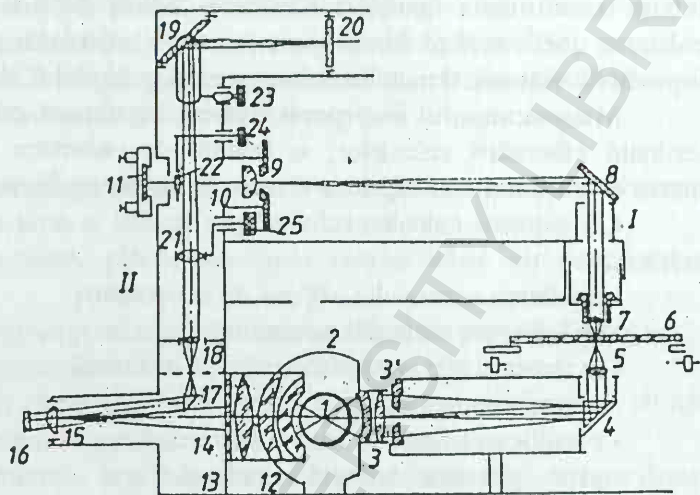


Fig. 9.29. Schema optică a microfotometrului: I – Sistemul microfotometrului; 1 – lampă; 2 – carcasa lămpii; 3 – condensator; 3' – filtre verzi; 4 – prisme; 5 – obiectiv; 6 – placa fotografică; 7 – obiectiv; 8 – oglindă; 9 – ecran; 10 – lentilă; 11 – element fotoelectric. II – Sistemul de interpretare: 12 – condensator; 13 – placa fotografică; 14 – scală; 15 – obiectiv; 16 – oglinda galvanometrului; 17 – prismă; 18 – obiectiv (20X); 19 – oglindă; 20 – ecran lat; 21 – lentilă; 22 – pană neutră; 23, 24, 25 – şuruburi de reglare, (după Matei 1990).

Metoda adaosurilor constă în adăugarea etaloanelor de concentraţie bine cunoscută în proba de analizat. Se utilizează când nu avem un standard intern corespunzător. Etaloanele fiind de aceeaşi formă şi natură cu elementul de determinat, probele cu şi fără adaos sunt înregistrate şi fotometrate pe aceeaşi placă fotografică. Din măsurarea şi compararea intensităţilor lor relative se obţine concentraţia elementului cercetat. În proba analizată se adaugă o cantitate cunoscută x, de element de dozat şi se măsoară intensitatea. Dacă I_c este intensitatea elementului de dozat, aflat în probă în cantitatea c şi I_{c+x}, intensitatea elementului de dozat în cantitatea c+x, se poate scrie relaţia:

$$\frac{I_c}{I_{c+x}} = \frac{c}{c+x} \qquad (9.11)$$

Condiţia pentru obţinerea rezultatelor bune, este ca, procentul adăugat să nu depăşească 5% din cantitatea elementului dozat din probă.

În afara acestor metode, în rândul metodelor cantitative pot fi introduse şi cele considerate anterior semicantitative, dacă măsurarea intensităţii liniilor spectrale se realizează cu ajutorul microfotometrului.

9.3.2.5. Utilizarea calculatorului în spectrometria de emisie

Utilizarea calculatorului şi apoi cuplarea acestuia cu sistemul analitic a adus şi continuă să aducă în spectrometrie o contribuţie deosebită, mărind considerabil posibilităţile tehnice de analiză ale acestei tehnici. O dată cu răspândirea tot mai largă a analizelor simultane multicomponente, care presupune prelucrarea şi interpretarea unui număr foarte mare de date în scurt timp, calculatorul a devenit indispensabil în efectuarea acestor determinări. Calculatorul este din ce în ce mai mult utilizat la spectrometrele la care

înregistrarea semnalului se realizează prin metode fotoelectrice. În acest fel se realizează o analiză automată cantitativă.

Datele spectrale obţinute de sistemul instrumental sub formă analogică (intensitate), trebuie transformate în valori numerice, înainte de a fi prelucrate. De aceea este necesară realizarea unei interfeţe dintre spectrometru şi calculator, care se poate realiza cu ajutorul unui dispozitiv electronic denumit convector analog/digital (CAD).

Minicalculatorul încorporat într-un instrument este alcătuit dintr-o unitate aritmetică destinată efectuării calculelor, o unitate de colectare a datelor şi o unitate centrală de memorie. Sistemul mai cuprinde o serie de unităţi periferice de memorie.

Cu ajutorul calculatorului se pot realiza o serie de prelucrări ale semnalului obişnuit cum sunt:

- medierea semnalului obţinut de la detector;
- aplică toate corecţiile necesare;
- extensia scalei spectrometrului pe ordonată;
- netezirea spectrelor;
- modificarea liniei de bază a spectrului;
- prima şi a doua derivată a spectrului;
- depozitează automat în memorie, pentru prelucrări ulterioare, toate instrucţiunile folosite;
- cu o singură comandă se introduce programul pentru analiza standardelor;
- prelucrarea statistică a datelor spectrale;
- rezultatul programului analitic este înscris automat pe discul magnetic, după care este depozitat în memorie;
- stabileşte coeficienţii polinoamelor curbelor optime de calibrare şi îi depozitează pe disc;
- calculează mediile şi stabileşte datele finale de concentraţie şi le afişează pe monitor.

Prin utilizarea calculatorului se micşorează timpul de efectuare a analizelor cantitative. Rezultatele sunt afişate automat pe ecran sau pot fi listate la imprimantă.

9.4. Caracteristicile analizei spectrale de emisie

Comparând analiza spectrală de emisie cu alte analize ce determină compoziţia elementară a probelor pot fi deduse principalele caracteristici ale acesteia.

Sensibilitatea este mai mare decât a analizelor chimice clasice, fiind cuprinsă între 10^{-4} şi 10^{-2}%, în condiţii speciale ajungând chiar la $10^{-6} - 10^{-7}$%. Această sensibilitate permite efectuarea analizelor cantitative pentru un număr mare de elemente pe probe cu greutăţi extrem de mici, de ordinul miligramelor.

Precizia ridicată determină utilizarea acestei metode la determinarea concentraţiilor mici. Precizia este scăzută pentru conţinuturi ridicate, dar este superioară când este aplicată concentraţiilor mai mici de 1%.

Productivitatea este ridicată şi de aceea analiza spectrală de emisie este o analiză de mare serie, timpul de lucru efectiv pentru determinarea unui element este de 5-20 minute.

9.5. Aprecierea generală a metodei

Analiza spectrală de emisie se poate utiliza pentru determinarea compoziţiei unor materiale metalice, minerale şi roci. În industria metalurgică această metodă poate fi utilizată

la supravegherea şarjei de elaborare a metalelor şi aliajelor. Spectrometria de emisie prezintă o serie de avantaje şi dezavantaje faţă de alte tehnici de analiză care urmăresc acelaşi scop.

Principalele avantaje sunt următoarele:

- utilizează o cantitate foarte mică de probă, aproximativ 20 mg;
- analiza propriu-zisă este rapidă, timpul de expunere la aparat fiind de 90 s;
- permite atât analiza probelor solide şi compacte, pulverulente cât şi a soluţiilor;
- asigură atât determinări calitative cât şi semicantitative;
- preţul de cost este scăzut;
- universalitatea metodei este asigurată de faptul că aceeaşi dotare materială permite analizarea a 30-40 de elemente;
- asigură documentarea perfectă, plăcile spectrale reprezentând un document de confirmare a analizelor;
- aparatura este uşor de întreţinut şi nu solicită măsuri speciale de protecţia muncii.

Printre dezavantaje se pot enumera:

- metoda este distructivă, în cazul analizelor generale proba consumându-se complet sau aproape complet în timpul expunerii în sursă;
- timpul total de lucru se măreşte prin cumularea timpilor consumaţi prin mojararea probei, developarea, fixarea şi interpretarea plăcilor fotografice.

Capitolul 10. MĂSURAREA TEMPERATURII MATERIALELOR METALICE INCANDESCENTE ŞI A TOPITURILOR METALICE

10.1. Date generale

Pentru determinarea practică a temperaturii trebuie aleasă o scară de temperatură, adică să se definească un şir continuu de numere, liniar legat de valorile numerice ale unei caracteristici fizice măsurabile cât mai exact. Pentru măsurarea temperaturii s-au adoptat următoarele scări:

- scara Celsius $t_1 = 0°C$; $t_2 = 100°C$; $n_c = 100$;
- sacra Réaumur $t_1 = 0°C$; $t_2 = 80°C$; $n_R = 80$;
- scara Fahrenheit $t_1 = 32°F$; $t_2 = 212°F$; $n_F = 180$.

Relaţiile între temperaturile după scara Celsius şi Fahrenheit sunt prezentate în figura 10.1. Pentru a se evita dependenţa temperaturii de proprietăţile particulare ale corpurilor termometrice s-a adoptat scara termodinamică (absolută), bazată pe legile termodinamicii, utilizabilă pentru un interval larg de temperaturi şi având originea la zero absolut (273,16°C).

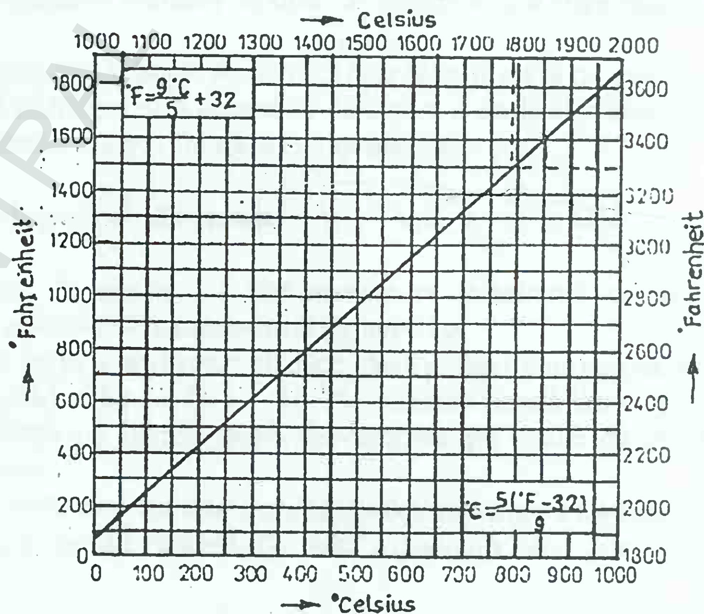


Fig. 10.1. Diagramă pentru transformarea gradelor Fahrenheit în grade Celsius, (Schumann 1962).

Pentru construirea mijloacelor de măsură a temperaturii utilizate în tehnică se poate folosi în principiu legea de variaţie cu temperatura a oricărui parametru fizic. Din acest motiv există un număr mare de tipuri de mijloace de măsurare a temperaturii, bazate pe cele mai variate proprietăţi fizice ale corpurilor. O clasificare a acestor sisteme de măsurare a temperaturii, în funcţie de proprietăţile fizice este următoarea:

a) termometre bazate pe dilatarea corpurilor (gaze, lichide, solide);

b) termometre sau repere termometrice bazate pe schimbarea stării:

- vapori saturanţi;
- topirea sau variaţia bruscă a vâscozităţii unui corp;

- schimbarea culorii.

c) termometre cu rezistenţă electrică (metalică şi termistoare);

d) pirometre termoelectrice;

e) pirometre bazate pe radiaţia termică a corpurilor (optice monocromatice, de radiaţie totală, de culoare).

Dintre mijloacele de măsurare a temperaturii, în metalurgie o importanţă deosebită prezintă pirometrele termoelectrice şi pirometrele bazate pe radiaţia termică a corpurilor.

10.2. Măsurarea temperaturii cu pirometre termoelectrice

Un pirometru termoelectric este constituit din două părţi principale: un termocuplu şi un aparat electric de măsurat. Termocuplul este un traductor de tip generator care furnizează o tensiune termoelectromotoare (t.t.e.m.), dependentă de diferenţa dintre temperatura măsurată şi cea a sudurii reci.

Aparatul electric este un milivoltmetru gradat în °C (milivoltmetru pirometric). Pirometrele termoelectrice se utilizează pe scară largă pentru măsurarea temperaturii în domeniul 200 - 1800°C şi în unele cazuri peste 2000°C.

Pirometrele termoelectrice sunt aparate precise şi oferă posibilitatea înregistrării variaţiei temperaturii în decursul proceselor tehnologice. Măsurarea temperaturii cu ajutorul pirometrelor termoelectrice se bazează pe cele trei efecte termoelectrice ale lui Seebeck, Peltier şi Thomson, enumerate în ordinea descoperirii lor, (Licea 1986).

10.2.1. Principalele tipuri de termocupluri

Schema constructivă a unui termocuplu clasic este prezentată în figura 10.2, unde se observă că cei doi termoelectrozi sudaţi la unul din capete, izolaţi cu mărgele sau tuburi din material ceramic sunt introduşi într-o teacă de protecţie din material ceramic sau oţel refractar la a cărei extremitate este montată cutia de conexiuni. Pe teaca metalică este montată o flanşă deplasabilă sau o piuliţă de strângere cu ajutorul căreia termocuplul se fixează la locul de măsurare a temperaturii.

Pentru satisfacerea exigenţelor de exploatare se impune ca perechea de termoelectrozi să îndeplinească o serie de condiţii:

- să nu-şi modifice în timp proprietăţile fizice în intervalul de temperaturi măsurate;
- să genereze o t.t.e.m. cât mai mare la o temperatură dată;
- t.t.e.m. să fie o funcţie continuă şi monotonă de temperatură;
- materialele pentru termoelectrozi să fie cât mai ieftine şi să permită o bună

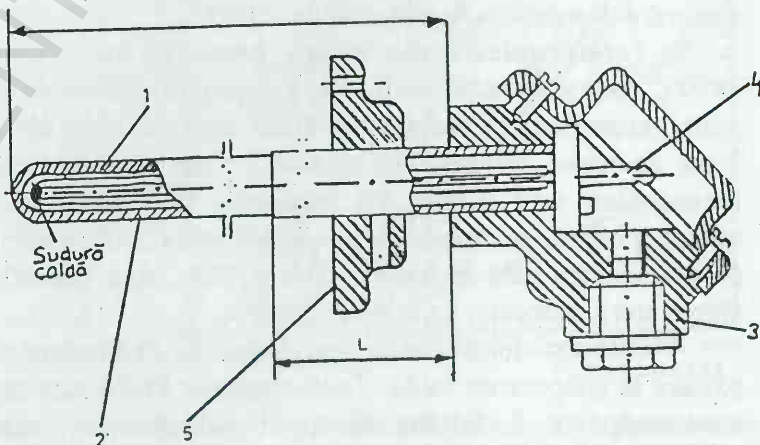


Fig. 10.2. Construcţia termocuplului: 1- termoelectrod; 2 - teacă de protecţie; 3 - cutie de conexiuni; 4 - bornă; 5 - flanşă, (din Pumnea et al., 1986).

reproductibilitate a proprietăţilor fizice.

Termocuplul cupru - constantan (constantanul este un aliaj Cu-Ni pentru termoelectrozi). Domeniul optim de măsurare este cuprins între 200°C şi 350°C deoarece la temperaturi mai înalte se produce oxidarea termoelectrodului de cupru. Cel mai indicat domeniu de măsurare este cel al temperaturilor joase la care t.t.e.m. prezintă stabilitate mare. În atmosferă neutră limita maximă de măsurare este 800°C.

Termocuplul Fe - constantan este ieftin şi sensibil fiind utilizat în medii reducătoare, în domeniul 0-950°C şi slab oxidante, în domeniul 0-750°C. În aceste intervale de temperatură, durabilitatea unui astfel de termocuplu poate atinge 1000 h.

Termocuplul cromel-alumel are domeniul de măsurare între 200-1100°C. Sub 0°C este însă mai puţin recomandabil decât termocuplul Cu-constantan, domeniul optim de măsurare fiind între 600-1100°C. Termoelectrodul pozitiv (cromel) este alcătuit din 90% Ni şi 10% Cr, iar cel negativ (alumel) conţine aproximativ 94% Ni, 3% Mn, 2% Al şi 1% Si. Datorită conţinutului ridicat de nichel, termocuplul cromel-alumel este foarte rezistent la oxidare. Printre neajunsurile acestui tip de termocuplu se semnalează susceptibilitate la neomogenitate structurală, apariţia de tensiuni interne şi o tendinţă de fragilizare la temperatură ridicată şi în medii oxidante.

Termocuplul cromel-constantan este indicat în aplicaţii speciale, care necesită putere termoelectrică înaltă: 25 μV/°C la 200°C, până la 80 μV/°C, la 700°C sau conductibilitate termică scăzu°tă. Temperatura maximă de folosire a acestui termocuplu este limitată la 1000°C din cauza fenomenelor de oxidare.

Termocuplul geminol P-geminol N este alcătuit din doi termoelectrozi confecţionaţi din aliaje pe bază de nichel: geminol P (termoelectrodul pozitiv) din aliajul Ni20Cr1Nb (20% Cr + 1% Nb) şi geminol N din Ni3Si (3% Si). Datorită conţinutului mare de crom acest tip de termocuplu este mai rezistent la oxidare decât termocuplul cromel-alumel, fiind utilizat până la 1300°C.

Termocuplul nicrosil-nisil are termoelectrodul pozitiv constituit din nicrosil (84,4% Ni + 14,2% Cr + 1,4% Si), iar cel negativ din nisil (95,6% Ni + 4,4% Si). Acest tip de termocuplu se remarcă printr-o excelentă rezistenţă la oxidare la temperaturi înalte, cu limita maximă a domeniului de măsurare la 1200°C.

Termocuplurile din metale preţioase au un domeniu larg de utilizare între 900-1850°C, având o bună stabilitate şi reproductibilitate în măsurare, deşi prezintă în general puteri termoelectrice mai scăzute decât termocuplurile din metale comune. Datorită punctelor înalte de topire ale metalelor şi aliajelor din care sunt confecţionaţi termoelectrozii, aceste termocupluri sunt folosite cu predilecţie la temperaturi înalte. Din această categorie de termocupluri fac parte cele din aliaje platin-rhodiu (Pt-Rh) şi platin-iridiu (Pt-Ir) şi iridiu-rhodiu (Ir-Rh), pentru care în figurile 10.3 şi 10.4., sunt prezentate curbele putere termoelectrică-temperatură, respectiv f.e.m.-temperatură.

Cele mai folosite sunt termocuplurile Pt-Rh care se remarcă prin stabilitate mare la oxidare la temperaturi înalte. Termocuplurile Pt-Rh sunt stabile în vid, dar în schimb nu sunt recomandate a fi folosite în medii reducătoare. Cauzele principale de instabilitate a termocuplurilor Pt-Rh se datorează contaminării cu vapori de metal (în special fier), depunerilor de sulfuri, silicaţi, oxizi (zgure) sau carburi, precum şi datorită volatilizării platinei sau rhodiului. Cel mai reprezentativ termocuplu Pt-Rh este tipul Pt10Rh-Pt, care are termoelectrodul pozitiv confecţionat dintr-un aliaj cu 10% rhodiu. Acesta, în afara faptului că

este utilizat pentru măsurări curente, este folosit şi pentru a defini scara internaţională practică de temperatură de solidificare a aurului (1063°C). Domeniul optim de folosire a termocuplului Pt10Rh-Pt este între 900-1400°C în aer, vid sau atmosferă neutră. Sub 900°C, deşi este mai precis decât termocuplurile din metale comune, nu este indicat fiind scump, în timp ce peste 1400°C, acest tip de termocuplu prezintă o creştere a grăunţilor de platină, caz în care se modifică caracteristicile termoelectrice. În acelaşi timp termocuplul Pt10Rh-Pt nu poate fi folosit sub 0°C, deoarece t.t.e.m. este prea mică pentru a se putea face o măsurare exactă.

Pentru măsurarea temperaturilor înalte s-au confecţionat termocuplurile Pt20Rh-Pt5Rh, Pt30Rh-Pt6Rh şi Pt40Rh-Pt20Rh, cu temperaturi maxime de măsurare de 1700-1850°C precum şi termocuplurile Ir-Ru şi Rb-Re, pentru temperaturi maxime de 1800-2000°C.

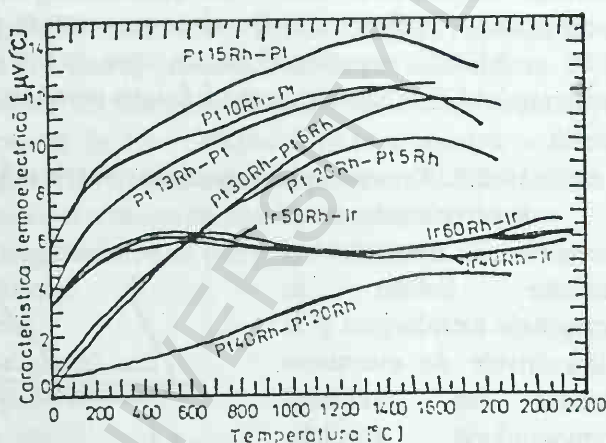


Fig. 10.3. Caracteristica termoelectrică în funcţie de temperatură pentru termocuplurile din metale preţioase, (Weiberg 1970).

Termocuplurile din metale refractare sunt confecţionate din wolfram, molibden, reniu şi tantal, precum şi din aliaje ale acestor metale cu platină, iridiu, rhodiu şi ruteniu, utilizate pentru măsurarea temperaturilor de peste 2000°C. Unul din cele mai importante termocupluri pentru acest domeniu de temperatură este cel din W-Re. Acest termocuplu se utilizează pentru temperaturi ridicate de 2600-3000^{0}C în vid, atmosferă neutră sau de hidrogen. Vaporii de hidrocarburi exercită un efect negativ asupra wolframului, iar în prezenţa carbonului (grafitul) are loc o importantă instabilitate termoelectrică la peste 2000°C, datorită formării carburii de wolfram. Termocuplul W-Re a fost înlocuit cu succes de cel de W-W26Re (cu termoelectrodul negativ din aliaj W-Re cu 26% Re), la care f.e.m. variază liniar cu temperatura şi caracteristica termoelectrică a termocuplului W-Re. Caracteristica termoelectrică a termocuplurilor W-Re este mai mare decât cea a termocuplurilor Pt-Rh, dar aceasta scade o dată cu temperatura, la 2400°C ajungând la 4-8μV/°C.

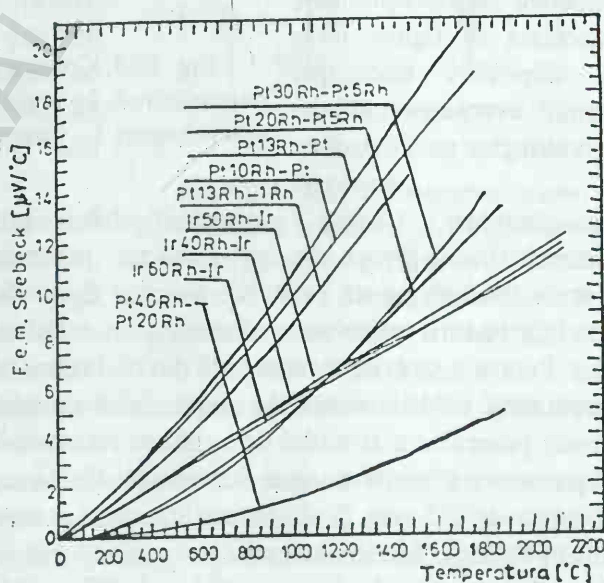


Fig. 10.4. Funcţiile f.e.m. – temperatură pentru termocuplurile din metale preţioase, (Weiberg 1970).

Termocuplurile cu termoelectrozi nemetalici sunt reprezentate de termocuplul W-C,

care constă dintr-un tub de grafit, închis la unul din capete în care se introduce un fir de wolfram. Termocuplul are o t.t.e.m. mare şi poate fi utilizat în regim intermitent până la 1800°C. S-au obţinut şi termocupluri cu ambii termoelectrozi din materiale nemetalice. Un astfel de termocuplu este cel de CSi-C. Termocuplul carbură de bor-carbon (CB-C) poate fi folosit până la 2400°C, cu t.t.e.m. practic liniară între 200 şi 2000°C.

Termocuplul grafit-grafit are ambii electrozi din acelaşi element: carbonul, dar cu structuri diferite. Teaca este constituită din grafit policristalin, iar bagheta centrală din grafit pirolitic. La capetele libere sunt prevăzute două monturi metalice răcite cu apă, care materializează sudura rece. Cu ajutorul acestora se pot determina temperaturi cuprinse între 1000 şi 2400°C; reproductibilitatea este foarte bună. Într-un mod similar este realizat şi termocuplul CSi-CSi, care poate fi folosit pentru măsurări continue până la 1900°C.

10.2.2. Termocupluri speciale pentru măsurarea temperaturii metalelor lichide

Pentru măsurarea temperaturii metalelor şi aliajelor lichide în agregatele metalurgice şi în dispozitivele de evacuare-turnare se utilizează termocupluri speciale. Foarte multe termocupluri sunt portabile. Schema constructivă a unui asemenea termocuplu este prezentată în figura 10.5. Un dispozitiv telescopic permite avansarea cablului de prelungire pe măsură ce se consumă termoelectrozii. Corpul termoelectrodului este constituit dintr-o ţeavă din oţel refractar, protecţia acestuia fiind asigurată printr-un manşon de grafit. Protecţia sudurii calde se realizează prin tubul de cuarţ. Pentru a se evita topirea ţevii din oţel refractar la contactul cu baia metalică, sau datorită radiaţiei termice puternice a stratului de zgură se recomandă înfăşurarea pe ţeavă a unei sârme de Cr-Ni cu diametrul de 2-3 mm şi acoperirea cu var a acestei porţiuni înaintea fiecărei imersii.

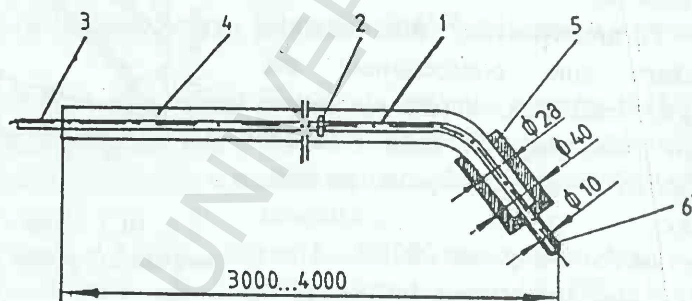


Fig. 10.5. Construcţia unui termocuplu de imersie portabil: 1 - termoelectrod; 2 - regletă contacte; 3 - cablu de prelungire; 4 - ţeavă din oţel refractar; 5 - manşon din grafit; 6 - tub de cuarţ, (din Pumnea et al. 1988).

La termocupluri mai moderne se utilizează în mod frecvent măsurători prin folosirea cartuşelor de imersie, (Fig. 10.6). Capul de măsurare, denumit şi „cartuş", se înlocuieşte după fiecare imersie, printr-o simplă tragere, contactele electrice permiţând aceasta. Un astfel de sistem de măsurare prezintă o

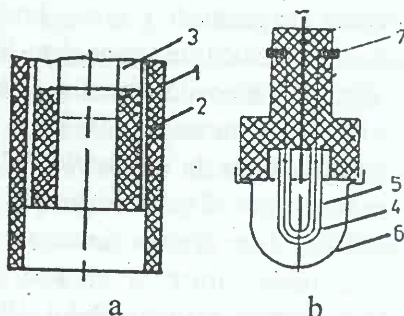


Fig. 10.6. Construcţia unui cap de măsurare interschimbabil, (Vezeanu şi Pătraşcu, 1968); a – tija de legătură; b – capul interschimbabil; 1 – tija termocuplului; 2 – protector termic (azbest, carton); 3 – cablu de prelungire; 4 – termoelectrod; 5 – tub de cuarţ; 6 – protector mecanic din tablă; 7 – contact electric.

serie de avantaje importante: inerţie extrem de mică (3-5s) şi măsurare corectă; impurificarea sudurii calde evitată, întrucât capul de măsurare se schimbă după fiecare imersie.

Sunt construite termocupluri de imersie (Positherm), prevăzute cu cartuşe de imersie tipul S (Pt-Pt10Rh), tipul R(Pt-Pt13Rh) şi tipul B(Pt6Rh-Pt30Rh), cu lungimi cuprinse între 300 şi 1700 mm, având timpul de imersie de aproximativ 7s la 1650°C şi timpul de răspuns de 3-6s.

10.2.3. Construcţia milivoltmetrelor pirometrice

Milivoltmetrele pirometrice sunt grupate în aparate indicatoare, înregistratoare şi regulatoare după cum temperatura măsurată este numai indicată, înregistrată sau reglată.

Milivoltmetrele indicatoare sunt aparate de laborator de precizie. Au un domeniu de măsurare de minim 8 mV şi o rezistenţă internă de 10 – 30Ω/mV. În ţara noastră se fabrică aparate analoage de panou din categoria aparatelor magneto-electrice, care pot fi racordate la termocupluri Pt-PtRh. Cromel-alumel, NiCr-Ni, cromel-copel sau Fe-constantan.

A doua categorie de milivoltmetre înregistratoare se pot grupa în:

- milivoltmetre cu înregistrare prin puncte;
- milivoltmetre cu înregistrare continuă;
- milivoltmetre cu afişare numerică (digitale).

La aparatele cu înregistrare prin puncte, (Fig. 10.7) aparatul este prevăzut cu un motor asincron care pune în mişcare întregul mecanism. Discul se roteşte cu viteză uniformă, permiţând prin intermediul unei lame elastice coborârea cursorului mobil la fiecare 20 s. La fiecare coborâre a acestuia pe acul indicator (7), datorită apăsării panglicii de scris pe banda de hârtie se obţine un punct colorat. Hârtia este antrenată de pe ruloul de hârtie pe tamburul (6), ale cărei proeminenţe pătrund în perforaţiile hârtiei.

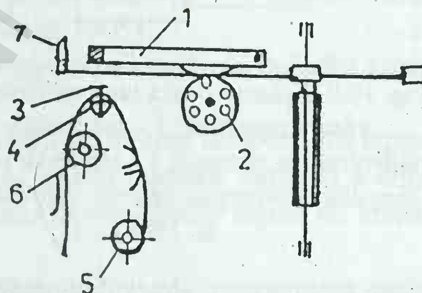


Fig. 10.7. Schema cinematică a unui milivoltmetru pirometric cu înregistrare prin puncte, (Vezeanu şi Pătraşcu, 1968): 1 - cursor; 2 - disc; 3 - panglica de scris; 4 - ghidaj; 5 - rulou hârtie; 6 - tambur; 7 - ac indicator.

S-au construit şi aparate pentru înregistrarea succesivă a mai multor temperaturi, acestea fiind echipate cu un comutator, care leagă succesiv aparatul cu diversele termocupluri şi un dispozitiv de schimbare a panglicii, care la fiecare comutare pune sub ac panglica corespunzătoare. Cu ajutorul unui indicator este posibilă determinarea numărului şi culorii căii măsurate.

Aparatele cu înregistrare continuă sunt folosite pentru înregistrarea temperaturilor rapid variabile. Pentru amortizarea oscilaţiilor bruşte, aparatul este echipat cu o frână magnetică, (Fig. 10.8) din tablă de aluminiu, care trece fără frecare prin întrefierul unui magnet permanent. Această tablă fiind solidară în zona centrală cu cadrul mobil permite înregistrarea pe bandă cu cealaltă extremitate a sa în care este fixată o peniţă.

Cele mai noi aparate sunt cu afişare numerică care asigură realizarea automată a unor măsurători periodice, cu afişarea şi înregistrarea rezultatelor sub formă numerică. Partea principală a unor asemenea aparate o reprezintă un milivoltmetru numeric, (Fig. 10.9). Principiul de funcţionare al milivoltmetrului numeric constă în echilibrarea prin opoziţie a unui potenţiometru automat cu decade.

Primele trei decade comportă comutatoare duble, echipate cu câte 9 rezistenţe de 1 000, 100 şi 10 Ω, iar decada ultimă 10 rezistenţe a 1Ω. Se consideră că trebuie măsurată t.t.e.m. a unui termocuplu. La început amplificatorul se află branşat pe prima decadă şi ridică comutatorul miilor până ce această tensiune depăşeşte t.t.e.m., ceea ce se traduce printr-o schimbare de fază la ieşirea amplificatorului. Un sistem de marcare a timpului comută automat amplificatorul pe decada următoare (a sutelor de Ω) şi se măreşte tensiunea până la prima depăşire a t.t.e.m.; dacă poziţia corespunzătoare este 5, a doua cifră semnificativă este 4. În mod analog se obţin şi ultimele două cifre.

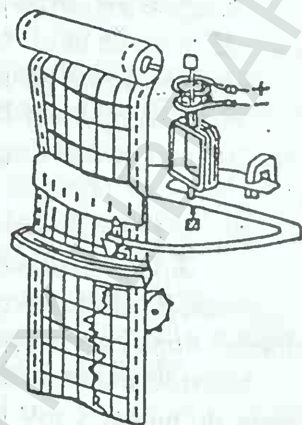


Fig. 10.8. Schema de principiu a unui milivoltmetru pirometric cu înregistrare continuă, (Vezeanu şi Pătraşcu, 1968).

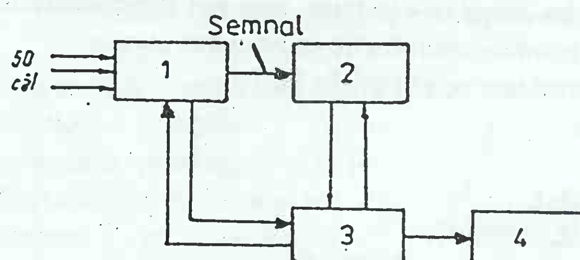


Fig. 10.9. Schema bloc a unui milivoltmetru cu afişare numerică: 1 - distribuitor; 2 – milivoltmetru numeric; 3 – sistem de marcare a timpului; 4 – maşina de scris, (din Pumnea et al. 1988).

Milivoltmetrele pirometrice regulatoare se folosesc pentru reglarea temperaturii între două valori permise. În figura 10.10 se prezintă schema de principiu a unui astfel de aparat, cu contacte de mercur. Cursorul flotant acţionat de camă (3), realizează o mişcare periodică de oscilaţie în sus şi în jos, la intervale de 10-30s. În poziţia de sus a cursorului, acul indicator (1) se deplasează liber în domeniul delimitat de opritoare (5), care, cu ajutorul pârghiilor (6), pot fi fixate în poziţiile dorite. Dacă se atinge una din temperaturile limită, la coborârea cursorului acul indicator se află deasupra balansierului (7) şi se apasă cu sabotul (8) pe aceasta; prin înclinarea balansierului se roteşte şi întrerupătorul cu mercur (9), închizând circuitul electric de comandă. Dacă temperatura măsurată se află în intervalul permis în cursa de coborâre a cursorului, acul indicator nu apasă pe balansier şi nu se produce nici o modificare în circuitul de reglare.

Legătura între sudura rece a termocuplului şi milivoltmetrul pirometric se realizează cu ajutorul unor cabluri de prelungire (compensaţie), care permit ca temperatura sudurii reci să fie menţinută la temperatura la care s-a făcut etalonarea termocuplului. Prelungirea se realizează prin intermediul a două conductoare, izolate electric, care pot fi din acelaşi material cu termoelectrozii sau din alte metale sau aliaje.

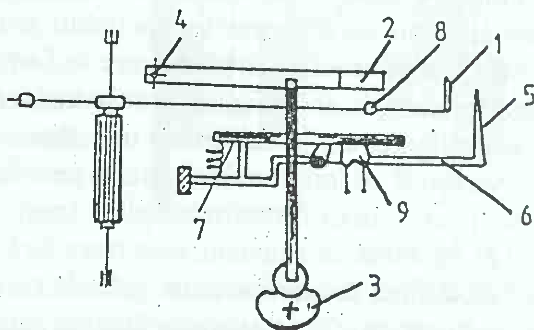


Fig. 10.10 Schema cinematică simplificată a unui regulator cu contacte de mercur, (Rădulescu şi Slapciu, 1972): 1 - ac indicator; 2 - cursor flotant; 3 - camă; 4 - lagăr; 5 - opritor; 6 - pârghie; 7 - balansier; 8 - sabot; 9 - întrerupător cu mercur.

10.3. Măsurarea temperaturii materialelor metalice după radiația lor termică

Radiația termică a materialelor metalice determinată de temperatură este un fenomen fizic important, care poate sta la baza măsurării temperaturii acestora. Această metodă prezintă unele avantaje față de măsurarea temperaturii cu ajutorul pirometrelor termoelectrice. Au avantajul că aparatul de măsură poate fi plasat la distanță față de sursa caldă și se pot efectua măsurători de temperaturi foarte înalte, de peste 2000°C.

Pentru înțelegerea principiului de măsurare a temperaturii corpurilor pe baza radiației lor termice este necesară definirea unor mărimi fizice legate de radiația termică în acord cu Vezeanu și Pătrașcu (1968).

La aceeași temperatură materialele radiază cantitativ în mod diferit în funcție de compoziție. În radiația termică se definește *corpul negru,* care absoarbe integral toate radiațiile pe care le recepționează, respectiv are factorul energetic de absorbție $\alpha = 1$ pentru orice lungime de undă. Întrucât la temperaturi ridicate însăși *corpul negru* devine incandescent, această denumire este oarecum improprie. Din această cauză pentru *corpul negru* s-a mai propus și denumirea de *receptor integral* sau *radiatorul lui Planck.* Radiația termică a corpurilor este guvernată de următoarele legi:

Majoritatea corpurilor tehnice sunt cenușii. În natură se întâlnesc și așa-numitele corpuri colorate care prezintă selectivitate în fenomenul de absorbție sau emisie. Corpurile colorate au un spectru discontinuu, (Ștefănescu și Grunwald, 1965).

Se cunosc mai multe metode de măsurare a temperaturii pe baza radiației termice a corpurilor care sunt următoarele:

- *pirometria optică monocromatică*, la care, pentru măsurarea temperaturii corpurilor se folosește variația cu temperatura a strălucirii monocromatice (radiație parțială) a corpului, corespunzătoare unei anumite lungimi de undă sau a unui interval foarte îngust de lungimi de undă;

- *pirometria de radiație totală* la care se folosește variația cu temperatura strălucirii energetice totale a corpului, adică întregul spectru de radiație emis de corpul căruia i se măsoară temperatura;

- *pirometria de culoare* se bazează pe variația cu temperatura a distribuției spectrale a radiației termice emisă de corpul dat.

Aparatele de măsură a temperaturii, bazate pe radiația termică a corpurilor se etalonează în funcție de variația cu temperatura a radiației termice emise de corpul negru. Pentru corpurile care nu sunt negre, aceste aparate vor indica temperaturi ce vor fi diferite de cele reale cu atât mai mult cu cât proprietățile radiației emise de corpurile respective diferă de cele ale corpului negru. Pentru a se determina temperaturile reale este necesar să se facă corecții prin intermediul factorilor energetici de emisie, corespunzători fiecărui material. Sunt mai multe tipuri de temperaturi pe care pirometrele de radiație le măsoară. Acestea vor stabili relațiile ce există între aceste temperaturi și temperatura reală a corpurilor.

Temperatura de strălucire, S_λ pentru lungimea de undă λ a unui corp cu temperatura reală T, este temperatura corpului negru care pentru aceeași lungime de undă λ, are strălucirea energetică spectrală egală cu aceea a corpului dat. Definiția temperaturii de strălucire se obține cu relația:

$$\frac{1}{S_\lambda} - \frac{1}{T} = \frac{\lambda}{c_2} \ln \frac{1}{\epsilon_{\lambda T}} \qquad (10.1),$$

în care: $c_2 = 1,438 \cdot 10^{-8}$m °K.

Această relaţie stabileşte legătura între temperaturile reale T şi de strălucire S_λ, pentru lungimea de undă λ ale unui corp, având factorul energetic monocromatic de emisie $\varepsilon_{\lambda T}$ pentru aceeaşi lungime de undă λ. Măsurând pe S_λ şi cunoscând pe λ, $\varepsilon_{\lambda T}$ (factorul energetic, sau emisivitate) şi c_2 se calculează T. Întrucât $\varepsilon_{\lambda T}$ pentru orice corp care nu este negru are valori mai mici decât unitatea, membrul doi al egalităţii de mai înainte va fi întotdeauna pozitiv, iar temperatura de strălucire S_λ, a oricărui corp care nu este negru, va fi mai mică decât temperatura reală T. Relaţia (10.1) se foloseşte până la temperaturi apropiate de 3000°K întrucât până la această temperatură erorile introduse prin folosirea acestei relaţii sunt neglijabile.

Temperatura de radiaţie T_r a unui corp cu temperatura reală T este temperatura corpului negru care are aceeaşi strălucire energetică totală cu aceea a corpului dat. Pe baza legilor lui Kirchhoff, Stefan-Boltzmann şi a definiţiei temperaturii de radiaţie se obţine:

$$T = T_r \frac{1}{\sqrt[4]{\varepsilon T}}. \qquad (10.2)$$

Rezultă că măsurând cu un pirometru de radiaţie totală temperatura T_r a unui corp şi cunoscând ε_T, se poate calcula temperatura reală T a corpului considerat. Întrucât $\varepsilon_T < 1$, T_r a oricărui corp va fi întotdeauna mai joasă decât temperatura sa reală.

Este de menţionat că la măsurarea temperaturii de strălucire sau de radiaţie a unui corp cu pirometrul optic monocromatic sau de radiaţie totală, în formula de calcul trebuie să se introducă factorul energetic de emisie. Vizarea se poate face sub orice unghi numai dacă se dispune de valorile factorilor de emisie pentru direcţiile respective.

Temperatura de culoare este radiaţia termică a oricărui corp la care maximul curbei de distribuţie spectrală a energiei emise se deplasează în domeniul undelor de lungime mică, pe măsură ce creşte temperatura corpului, atrăgând după sine modificarea culorii acestuia. Există mai multe moduri de definire a acestei temperaturi:

- temperatura de culoare T_c a unui corp incandescent cu temperatura reală T este temperatura corpului negru care are aceeaşi culoare ca şi corpul dat;
- temperatura T_c a unei surse se mai poate defini ca fiind temperatura corpului negru care are aceeaşi distribuţie spectrală relativă ca a sursei date;
- temperatura T_c a unei surse este temperatura corpului negru care pentru două lungimi de undă λ_1 şi λ_2 are raportul strălucirilor energetice spectrale egal cu raportul strălucirilor energetice spectrale ale sursei date, respectiv:

$$b^0{}_{\lambda_1 Tc} / b^0{}_{\lambda_2 T} = b_{\lambda_1 Tc} / b_{\lambda_2 T}. \qquad (10.3)$$

Legătura dintre temperatura de culoare şi cea de strălucire corespunzătoare lungimii de undă λ, prin intermediul factorului de emisie de culoare, se realizează cu ajutorul relaţiei:

$$\ln\varepsilon_c = \frac{c_2}{\lambda}\left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{S_\lambda}\right) \qquad (10.4)$$

Măsurarea temperaturii corpurilor pe baza radiaţiei termice a acestora se poate practic realiza cu ajutorul a trei categorii de aparate:

- pirometre monocromatice;
- pirometre de radiaţie totală;
- pirometre pentru temperatura de culoare.

Cele mai complexe sunt pirometrele de radiaţie totală şi pirometrele pentru temperatura

de culoare.

10.3.1. Pirometre de radiație totală

La această categorie de pirometre se folosește întregul spectru al radiației termice emise de către corpuri, bazându-se pe acțiunea radiației termice emise de corpul a cărui temperatură se măsoară asupra unui receptor termic. Pentru a mări sensibilitatea aparatului se folosește și un sistem optic care mărește fluxul energetic ce cade pe receptor. Ansamblul alcătuit din sistemul optic și receptorul de radiație se numește telescop. Receptorul de radiație este dotat cu un termocuplu sau mai multe legate în serie, o termorezistență, un bimetal sau un alt element sensibil care poate măsura temperatura receptorului termic.

Deoarece majoritatea elementelor sensibile generează un semnal electric de măsurat, pirometrul de radiație totală este cuplat și cu un aparat electric de măsură (milivoltmetru) cu scara divizată în grade de temperatură. Sistemul optic utilizat pentru mărirea sensibilității pirometrului funcționează pe principiul refracției (lentilă convergentă) sau reflecție (oglindă concavă). Se cunosc mai multe tipuri de pirometre totale.

Pirometrul Rapir este utilizat în domeniul de temperaturi de 100-2500°C. Pentru acoperirea acestui domeniu de măsurare se folosesc telescoape cu refracție denumite Tera-50. Schema de principiu a telescopului Tera-50 este prezentată în figura 10.11. Telescopul se compune din: 1 - corpul telescopului, în care sunt montate lentila (2), termobateria (3) cu suportul (4), rezistența de compensare (5), o diafragmă reglabilă (6), pinionul de reglare al diafragmei (7), șuruburile de contact electric al termobateriei (8) și capacul telescopului (9), în care se află montate lentila ocularului (10) și sticla de protecție (11). Prin deplasarea diafragmei (6) în lungul axei optice a telescopului, prin rotirea capului pinionului de reglare cu ajutorul unei șurubelnițe se modifică fluxul energetic de radiație incident pe sudurile calde, deci t.t.e.m. a bateriei de termocuple, aceasta din urmă fiind formată din 10 termocupluri cromel-copel montate pe o placă de mică și conectate în serie.

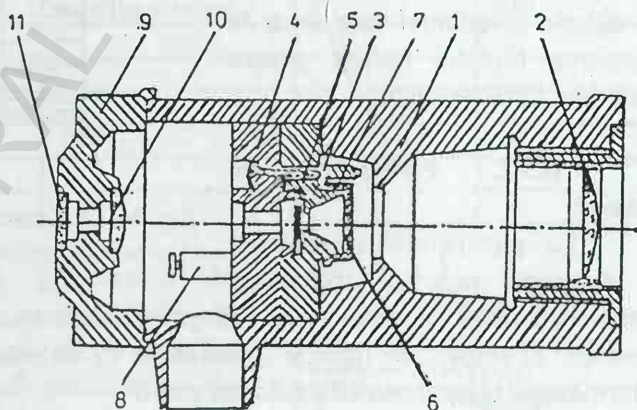


Fig. 10.11. Secțiune în telescopul TERA-50 (după Prospect 1979).

Ca o consecință a încălzirii corpului telescopului prin radiația de la sursa termică se produce creșterea temperaturii sudurii reci, ceea ce determină scăderea curentului I generat de termobaterie, respectiv producerea de erori de măsurare. Pentru micșorarea acestor erori în circuit se introduce o rezistență de compensare R, ce crește pe măsura scăderii curentului I, compensând astfel scăderea tensiunii termoelectromotoare măsurate de milivoltmetrul indicator (gradat în °C) în baza relației U=Ri. Rezistența de compensare R este confecționată din cupru și este montată în paralel cu termobateria. Pentru vizarea corectă a sursei telescopul este prevăzut cu un ocular.

Telescopul pirometrului de radiație Rapir este conectat la un milivoltmetru indicator de temperatură, gradat în domeniul 100-2500°C sau la un milivoltmetru înregistrator. Pirometrul Rapir este de asemenea prevăzut cu două cutii de conexiuni și rezistențe electrice, care asigură

o mai bună asamblare a pirometrului atunci când un telescop lucrează cu câte două milivoltmetre indicatoare precum şi cu o armătură de protecţie împotriva acţiunilor temperaturilor înalte, a prafului, fumului etc.

Etalonarea pirometrelor de radiaţie se realizează cu ajutorul unei instalaţii tip „corp negru", (Vezeanu şi Pătraşcu, 1968), cu care se pot etalona telescoape cu unghiul de vizare egal sau mai mic de 1/16 până la temperaturi de circa 2500°C.

În general trebuie admis că eroarea de măsurare a temperaturii cu un ansamblu format din telescop-aparat indicator este mare, depinzând atât de clasa de precizie a telescopului cât şi de aceea a aparatului indicator. Graficul de corecţie ce trebuie aplicat temperaturilor măsurate (de radiaţie T_λ) pentru a se obţine temperatura reală T a sursei calde în cazul unor valori diferite ale factorului de emisie totală ε_T este prezentat în figura 10.12. Corecţia determinată trebuie adăugată la temperatura măsurată. Valoarea factorului ε_T este dată pentru diverse materiale în funcţie de temperatură în tabelul 10.1.

Alte erori metodice la măsurarea temperaturii cu pirometrele de radiaţie totală sunt cele produse de prezenţa vaporilor de apă şi a bioxidului de carbon sau a altor gaze, precum şi a fumului şi prafului în spaţiul dintre telescop şi sursa de radiaţie. În ceea ce priveşte particulele de fum şi de praf, pe acestea are loc un fenomen de difuzie a radiaţiei care duce la atenuarea fluxului radiant pentru toate lungimile de undă.

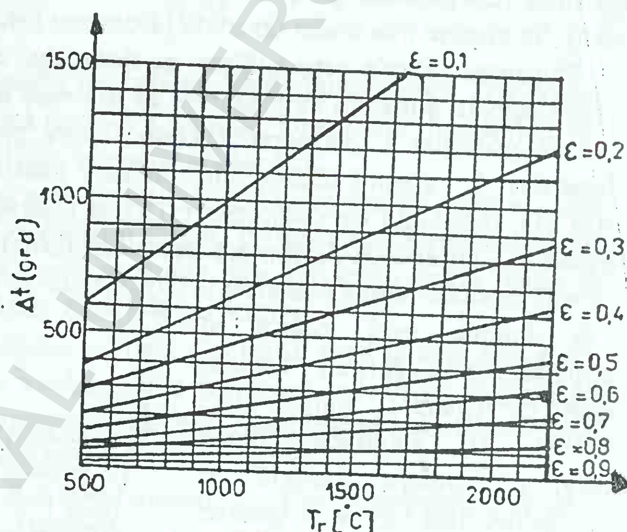


Fig. 10.12. Dependenţa corecţiilor temperaturii de radiaţie de factorul de emisie totală, (după Vezeanu şi Pătraşcu, 1968).

10.3.2. Pirometre de culoare

La pirometrele de culoare se foloseşte raportul intensităţii radiaţiilor a două intervale înguste şi apropiate ale spectrului vizibil, relaţie care creează efectul fiziologic al culorii, de unde şi „pirometrie de culoare". Pirometrele de culoare, în funcţie de determinarea temperaturii de culoare, pot fi:

- pirometre bazate pe metoda comparării optice a strălucirilor;
- pirometre obiective cu celule fotosensibile.

S-a constat că pirometrele optice monocromatice şi de radiaţie totală prezintă o serie de dezavantaje care nu apar în cazul pirometrelor de culoare şi anume:

A) temperaturile măsurate cu pirometrele optice sunt mai joase decât cele reale (T_r), acest gen de pirometre măsoară cu exactitate doar temperatura corpului negru (corpurile care nu sunt negre emit mai puţină energie decât corpul negru);

B) o parte din intensitatea radiaţiei emise este pierdută prin absorbţie sau reflecţie în sistemele optice, de exemplu în prisme, oglinzi sau în vizoarele cuptoarelor de topire sau de tratament în vid;

C) pirometrele de radiaţie nu indică cu fidelitate temperatura unei băi metalice când

aceasta este acoperită cu un strat de oxizi sau cu o fază de zgură, în timp ce pirometrele de culoare nu introduc erori de acest gen, întrucât indicaţia acestora corespunde cu temperatura reală, datorită caracterului de „cenuşiu" al radiaţiei emise de peliculele de oxizi (acest lucru s-a controlat prin măsurători comparative cu termocupluri de imersie). Unica posibilitate de denaturare a temperaturii reale, măsurată la pirometrele de culoare, poate să apară din diferenţa dintre valorile de emisivitate ale celor două intervale de lungimi de undă folosite, dar aceasta constituie o sursă neglijabilă de erori, dacă ambele intervale spectrale sunt alese foarte apropiate. În plus eroarea pirometrelor de culoare poate fi redusă în mod suplimentar dacă acestea sunt calibrate faţă de un corp radiant cunoscut având o emisivitate definită, în locul unui corp negru.

Tabelul 10.1. Factorul energetic total de emisie ε_T al diferitelor materiale, (după Vezeanu şi Pătraşcu, 1968)

Materialul	t°C	ε_T	Materialul	t°C	ε_T
Fier turnat	900-1 100	0,87-0,95	Nichel oxidat	200-600	0,37-0,48
Fier oxidat	100-525	0,71- 0,82	Platină	1100-1500	0,14-0,18
Fontă lichidă	1300	0,28	Argint lustruit	200-600	0,02-0,03
Fontă oxidată	200-600	0,64-0,78	Wolfram	200-2200	0,05-0,31
Oţel turnat	950-1100	0,55-0,61	Molibden	600-2200	0,08
Oţel oxidat	200-600	0,8	Aur lustruit	130	0,00
Oţel nichelat	20	0,11	Grafit pulbere		0,97
Oţel inoxidabil	700	0,45	Sticlă	20-1500	0,94-0,67
Titan lustruit	200-1000	0,15-0,30	Porţelan alb lucios		0,70-0,75
Cupru topit	1100-1300	0,13-0,15	Porţelan glazurat	20	0,92
Cupru oxidat	600-900	0,90-0,75			
Cupru lustruit	100	0,02			
Alamă oxidată	200-600	0,59-0,61			
Alamă lustruită	200	0,03			
Alamă mată	20-350	0,22			
Nichel lustruit	100-400	0,05-0,09			

Datorită avantajelor enunţate, pirometrele de culoare au luat în prezent o largă extindere atât la măsurarea temperaturii corpurilor solide cât şi a celor lichide. Se cunosc foarte multe tipuri constructive de pirometre de culoare, în special de pirometre obiective cu celule fotosensibile. Schema de principiu a unui astfel de pirometru este dată în figura 10.13. Radiaţia termică cade pe un ecran difuzant E, de unde o lentilă preia fasciculul pe care îl trimite pe o prismă cu reflecţie totală P, iar de aici pe o oglindă semitransparentă O, care face un unghi de 45° cu axul fasciculului luminos. Pe această oglindă fasciculul este separat în două părţi, una reflectată, care, după ce traversează un filtru verde FV ajunge pe o celulă fotoemisivă cu multiplicator de electroni şi alta transmisivă, care, traversând un filtru roşu FR, ajunge la o

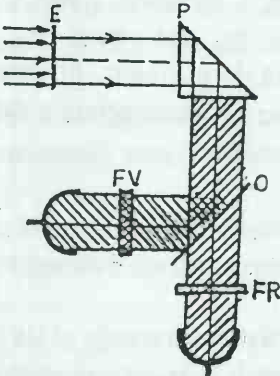


Fig. 10.13. Schema de principiu a pirometrului de culoare cu celule fotosensibile, (din Pumnea et al., 1988).

altă celulă fotosensibilă.

În figura 10.14 este prezentată schema de principiu a pirometrului QP 31 (Quotienten Pyrometer). Radiația emisă de sursă (1) este localizată de lentilă (2) la intrarea în fibrele optice (3), fiind dirijată spre unitatea de control, prevăzută cu un modulator (chopper) (4), constând din două filtre de interferențe (5), a căror transmisie maximă este proiectată pentru 500 nm (verde) și respectiv 580 nm (galben). Radiația modulară și filtrată este culeasă de fotomultiplicator (6), care generează impulsuri electrice la frecvența modulatorului. Amplitudinile acestor impulsuri sunt proporționale cu intensitățile radiațiilor de 500 nm și 580 nm. În continuare impulsurile sunt preamplificate (7), separate (8) și convertite în două tensiuni continue, corespunzător celor două radiații. Tensiunea de „galben“ (9) este comparată cu o tensiune constantă (11), la intrarea în amplificatorul diferențial (10). Tensiunea înaltă este reglată automat spre a obține valori egale ale tensiunii de „verde și ale tensiunii constante. Deoarece tensiunile de „verde“ și de „galben“ sunt măsurate la aceeași tensiune înaltă cu un singur fotomultiplicator, tensiunea de „verde“ (13) ia în mod inevitabil valoarea raportului intensităților ambelor radiații și în consecință valoarea temperaturii.

Pirometrul QP 31 se utilizează pentru măsurarea temperaturii metalelor topite, a semifabricatelor metalice în cuptoarele de încălzire pentru deformare plastică, în instalațiile de tratament termic și de sinterizare. Se recomandă în mod deosebit folosirea pirometrelor de culoare în cazul vizării surselor incandescente printr-o fereastră de observație (vizor), de exemplu la cuptoarele de topire sau tratament termic, care lucrează în vid sau în atmosferă de gaz inert. Pirometrele de culoare sunt folosite atât în practica industrială cât și în laboratoarele de cercetare și uzinale.

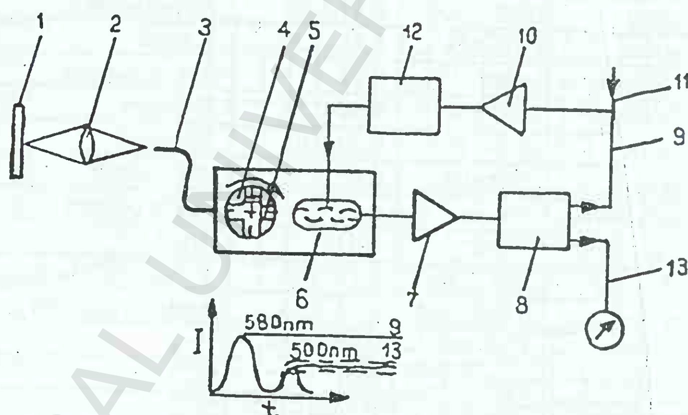


Fig. 10.14. Schema de principiu a pirometrului de culoare QP 31, (din Prospect): 1- sursa termică; 2 - lentilă; 3 - fibre optice; 4 - chopper; 5 - filtre de interferență; 6 - fotomultiplicator; 7 - preamplificator; 8 - separator; 9 - tensiune de „galben“; 10 - amplificator diferențial; 11 - tensiune de referență; 12 - sursă de înaltă tensiune; 13 - tensiune de „verde“.

Capitolul 11. ANALIZA TERMICĂ

11.1. Introducere

Metodele termice de analiză se bazează pe comportamentul termic al mineralelor şi pe legătura strânsă care există între minerale şi temperatură. Metodele termice se bazează şi pe studierea stării termice a substanţelor şi a schimbărilor care se produc în substanţă în funcţie de temperatură, (Garn 1965).

Temperatura este una din mărimile care determină starea, echilibrul şi cinetica sistemelor materiale, ea influenţând aproape toate constantele fizice şi chimice ale mineralelor. Stările termodinamice ale mineralelor sunt determinate de două procese strâns legate între ele: mecanismul de transfer termic şi procesele termocinetice care determină variaţiile proprietăţilor fizice şi chimice. Aceste două procese termice şi fenomenele de natură fizică sau chimică care iau naştere la încălzirea unei substanţe determină toate aspectele metodelor termice de analiză.

11.2. Clasificarea metodelor termice de analiză

Metodele termice de analiză care au fost puse la punct în decursul timpului, având drept scop cercetarea fenomenelor termice ce iau naştere atunci când se încălzeşte sau se răceşte un produs solid sunt numeroase. Pentru clasificarea acestora s-au avut în vedere fenomenelor termice care iau naştere şi sunt înregistrate în funcţie de temperatură sau de timp, (Todor D. N. 1972).

1. Metode termodiferenţiale la care parametrul fizic măsurat este căldura dezvoltată sau absorbită comparată cu un etalon inert. Aparatul folosit pentru detectare se numeşte analizor termic diferenţial; se notează cu D.T.A.

2. Metode termogravimetrice care măsoară schimbările de greutate ale probei în raport cu proba inertă şi se măsoară cu o balanţă termică extrem de sensibilă. Se notează cu T.G. iar efectul produs în minerale este deshidratarea, descompunerea.

3. Termogravimetria derivată măsoară viteza modificărilor de greutate; se notează cu D.T.G. iar efectul căruia i se datorează şi se produce în minerale este deshidratarea şi descompunerea.

Alte metode termice de analiză care se utilizează în mineralogie, sunt următoarele:

Dilatometrie - se bazează pe schimbarea volumului; se determină cu dilatometru şi are aplicaţii în determinarea temperaturii de formare a mineralelor.

Decrepitare - zgomot dezvoltat prin încălzire şi se aplică tot în geotermometrie.

Termoluminiscenţă: lumina dezvoltată, se aplică în geotermometrie şi la determinarea mineralelor.

Conductivitatea termică se poate determina prin intermediul unor potenţiometre.

Detectarea gazului eliminat de probă prin încălzire.

Cea mai mare extindere o au metodele prin care se determină variaţia de temperatură şi de masă a mineralelor. Aceste metode pot fi grupate în două categorii.

1. Metode la care se înregistrează temperatura probei (Tp) numite şi metode ale curbei de temperatură, cum sunt:

- metoda înregistrării temperaturii probei în funcţie de timp Tp = f(t);
- metoda prin care înregistrarea temperaturii probei se realizează în funcţie de temperatura mediului Tp = f(Tm).

2. Metode prin care se înregistrează o funcţie oarecare în funcţie de timp - metode ale curbelor termofuncţionale:

- analiza termică diferenţială DTA la care se înregistrează diferenţa între temperatura probei şi a unei substanţe inerte în funcţie de timp şi temperatură:

$$\Delta T = f(t); \quad \Delta T = f(T) \qquad (11.1)$$

- analiza termogravimetrică prin care se înregistrează variaţii de masă funcţie de temperatură şi de timp:

$$m = f(T); m = f(t) \qquad (11.2)$$

- analiza termogravimetrică derivată, înregistrează derivata variaţiilor de masă a probei în funcţie de timp şi temperatură:

$$\frac{dm}{dt} = f(t); \quad \frac{dm}{dt} = f(T) \qquad (11.3)$$

Aceste trei metode se utilizează separat sau unite într-un ansamblu unitar (aparat denumit derivatograf) care în aceeaşi unitate de timp pe aceeaşi probă şi în aceleaşi condiţii de temperatură se înregistrează patru curbe: DTA, DTG, TG, T şi curba gazelor eliminate de probă.

11.3. Metoda de analiză termică diferenţială (DTA)

Metoda de analiză termică diferenţială reprezintă o modernizare a metodei clasice de studiere a transformărilor de fază cu ajutorul înregistrărilor de timp şi temperatură obţinute în cursul încălzirii uniforme a unei substanţe solide. Experimental metoda constă în încălzirea în condiţii identice a unei probe şi a unui material inert din punct de vedere termic, concomitent înregistrându-se continuu diferenţa de temperatură ΔT, care apare între probă şi materialul de referinţă. Aceste cercetări se efectuează cu diferite tipuri de calorimetre diferenţiale de forma unor cuptoare a căror viteză de încălzire este constantă în timp. În mod obişnuit diferenţa de temperatură între probă şi material se înregistrează cu un dispozitiv de termocuple, în care un termocuplu este aşezat în probă şi celălalt în materialul de referinţă, ambele fiind încălzite simultan cu o viteză constantă, (Fig. 11.1).

Dacă presupunem că fluxul de căldură este echivalent în cuptor, în proba şi în materialul inert, diferenţa de temperatură este zero, atunci aparatul înregistrează aşa numita linie de bază, (Fig. 11.2), ca funcţie de timp şi temperatură ΔT=0. Dacă o fază se modifică sau dacă în probă se produce o reacţie de descompunere care are loc cu absorbţie sau cu degajare de căldură atunci gradientul de temperatură faţă de materialul de referinţă se va modifica şi variaţia de temperatură va fi înregistrată de aparat ca o tensiune electromotoare, deviind de la linia de bază iniţială. Sensul devierii faţă de linia de zero este determinat de gradientul de temperatură dintre probă şi materialul de referinţă, arătând totodată natura procesului termic care se produce. Aşadar, transformările care apar în proba de cercetat, implicând procese

endoterme sau exoterme, pot să dea devieri negative sau pozitive ale diferenţei de temperatură ΔT, faţă de linia arbitrară de zero $\Delta T \neq 0$.

Astfel de variaţii nu depind numai de natura procesului termic care are loc ci şi de unele proprietăţi fizice ale materialului ce se studiază, de viteza de încălzire şi răcire şi de unii factori fundamentali. Orice transformare fizică sau reacţie chimică cauzată de temperatură produce un maximum la înregistrarea diferenţei de temperatură în funcţie de timp $\Delta T = f(t)$; din acest maxim este posibil să se deducă informaţii privind temperatura şi viteza transformării. În figura 11.2 este prezentată schematic o curbă termică diferenţială.

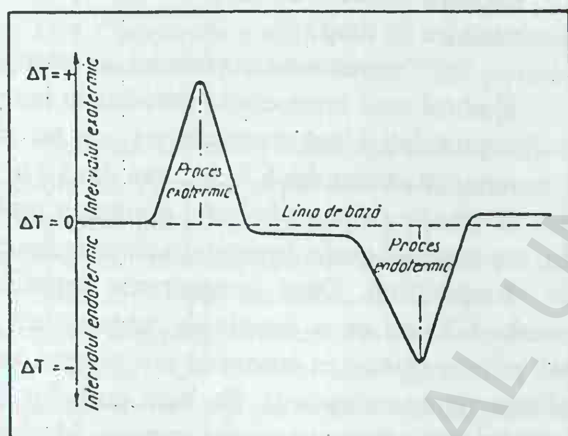


Fig. 11.2. Schema idealizată a unei curbe DTA, (după Todor D. N., 1972).

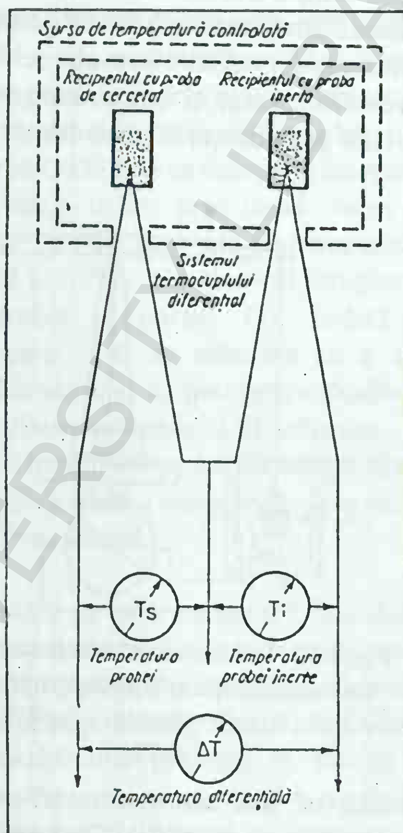


Fig. 11.1. Schema de principiu a instalaţiilor de analiză termică diferenţială, (după Todor D. N., 1972); ΔT – diferenţa de temperatură între probă şi substanţa termică inertă; TS – temperatura probei; Ti – temperatura substanţei.

Curbele ce se obţin pot fi înregistrate cu aparate automate. Metoda este suficient de sensibilă pentru a determina variaţii foarte mici de temperatură şi este capabilă să sesizeze transformările lente ce se produc în intervale largi de temperatură. Metoda analizei termice diferenţiale este ideală pentru cercetarea stării solide. Metoda necesită numai un cuptor, un suport pentru probe şi un ansamblu de termocuple care să permită măsurarea temperaturii ambiante din cuptor şi a celei diferenţiale. Însăşi denumirea metodei de analiză termică diferenţială este nepotrivită, deoarece se confundă cu noţiunea de diferenţială din matematică cu care nu are nimic comun. Denumirea corectă ar fi de analiză termică de diferenţă, dar deja primul termen este consacrat pe plan mondial.

11.4. Gravimetria termică GT

Prin această tehnică o probă supusă analizei se cântăreşte continuu pe măsură ce este încălzită cu o viteză de ridicare a temperaturii constantă în timp. Metoda s-a dezvoltat din

metoda clasică de încălzire şi cântărire în trepte a unui produs solid. Încălzindu-se un mineral la diferite temperaturi va suferi o serie de transformări din care unele însoţite de schimbări de greutate. Urmărindu-se variaţia greutăţii în funcţie de temperatură se pot trage concluzii asupra transformărilor suferite în proba cercetată. Dacă se trasează grafic aceste variaţii de greutate în coordonatele masă şi temperatură se obţine curba gravimetriei termice. Acest procedeu este greoi dar se foloseşte în unele laboratoare pentru determinări orientative, (Fig. 11.3).

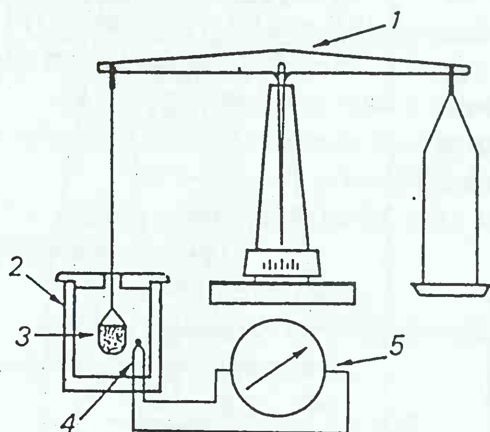


Fig. 11.3. Schema unei balanţe termice: 1. balanţa; 2. cuptorul; 3. suport probă; 4. termocuplu; 5. milivoltmetru, (după Todor D.N., 1972).

În tehnica modernă se foloseşte o termobalanţă prin care se înregistrează automat (pe cale fotografică sau grafică) variaţiile de greutate în funcţie de temperatură, (Todor D. N. 1972). Principiul balanţei este următorul: proba se încălzeşte în recipientul fixat de braţul unei balanţe, în interiorul unui cuptor electric cu temperatură reglabilă şi cu un ritm uniform de creştere a temperaturii în unitatea de timp.

Temperatura cuptorului se măsoară cu ajutorul unui termocuplu introdus în interiorul cuptorului. Dacă instalaţia nu are un sistem automat atunci din 5 în 5°C sau din 10 în 10°C se citeşte pe scala balanţei greutatea probei şi se trasează grafic variaţia greutăţii în funcţie de temperatură. Dacă înregistrarea variaţiilor în greutate se face automat atunci se obţine curba GT, nu ca o funcţie de temperatură ci ca funcţie de timp m = f(t). Curba GT obţinută prin înregistrarea automată are aceeaşi valoare numai când creşterea temperaturii în cuptor este riguros constantă. Pe baza curbelor GT se poate stabili în ce fel se modifică greutatea probei sub acţiunea energiei termice. Modificarea greutăţii se poate stabili cu o exactitate de 0,5-0,1%, în funcţie de tipul balanţei termice utilizate. Dacă curba GT nu are o parte orizontală, nu poate fi folosită la determinări cantitative. Curbele GT sunt potrivite pentru cercetarea următoarelor fenomene cauzate de temperatură:

- descompunerea termică a compuşilor naturali şi artificiali;
- prăjirea şi calcinarea minereurilor;
- studii de deshidratare şi hidratare.

În folosirea acestei metode de analiză intervin unele neajunsuri în situaţia în care două reacţii se desfăşoară strâns, suprapunându-se în acelaşi domeniu de temperatură, metoda devenind în acest caz nesigură.

11.5. Gravimetria termică diferenţială GTD

Pentru determinări complexe s-a încercat interpretarea curbei GT prin obţinerea unei curbe diferenţiale. Curba GT înregistrată în coordonate temperatură şi variaţii de greutate m, este determinată de relaţia m = f(T). Curba diferenţială a variaţiei în greutate este o expresie grafică a derivatei de temperatură faţă de funcţia de schimbare a greutăţii compusului cercetat:

$$f(T) = \frac{dm}{dT} \qquad (11.4)$$

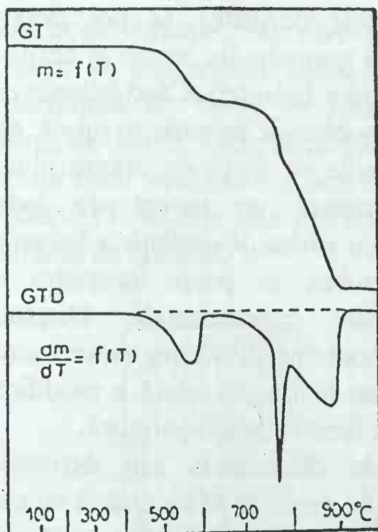


Fig. 11.4. Comparaţia grafică între curba GT şi curba GTD, (Todor D. N., 1972).

Ca alură, o astfel de curbă este diferită de curba simplă a variaţiilor în greutate, (Fig. 11.4). Construirea curbei termice diferenţiale se poate face prin calcule matematice, prin diferenţierea grafică pe baza datelor obţinute în urma înregistrării în prealabil a curbelor GT a probei cercetate. Pentru a se trece de la curba GT la construirea unei curbe GTD este nevoie ca la început să se calculeze diferenţiala dintre cele două valori ale greutăţii, adică "dm" pentru intervale de temperatură bine definite (din 50 în 50°C). Cu ajutorul înregistrării grafice sau fotografice a curbei GT redată de termobalanţă la fiecare 50°C se măsoară cu o linie gradată înălţimea H a variaţiei de greutate, calculându-se apoi diferenţa dintre mărimile DH obţinute. Cu ajutorul punctelor DH calculate pe hârtia milimetrică se construieşte curba diferenţială a variaţiei de greutate cu DH pe ordonată şi T pe abscisă.

Construirea curbei diferenţiale de modificare a greutăţii pe baza curbei GT este destul de anevoioasă. Aceasta se poate trasa şi automat. În ambele capete ale balanţei termice se pot pune creuzete pentru prelucrarea probelor în care se cântăreşte aceeaşi cantitate de probă. Creuzetele sunt încălzite apoi în două cuptoare care au o diferenţă de temperatură de 4°C care se menţine în timpul încălzirii. În acest fel are loc modificarea greutăţii în funcţie de temperatură în ambele creuzete, în intervale de timp constante, ceea ce produce o oscilaţie a braţelor balanţei. Cu ajutorul unui dispozitiv optic fixat pe braţul balanţei se înregistrează automat, sub forma unei curbe diferenţiale, modificarea greutăţii pe un cilindru rotativ prevăzut cu hârtie fotografică. După ce proba din cuptorul mai cald încetează să se mai descompună, înclinarea balanţei devine mai mică. Dacă în substanţa cercetată înainte de a se sfârşi prima reacţie începe o a doua reacţie, balanţa se înclină mai tare. Curba obţinută este derivata I-a schimbului de greutate, adică:

$$\frac{dm}{dt} = f(t) \qquad (11.5)$$

deci derivata curbei m = f(T) în raport cu timpul. Aplicabilitatea acestei metode este totuşi destul de limitată din cauză că instalaţiile instrumentale nu pot reda şi curba simplă GT de modificare a greutăţii.

11.6. Gravimetria termică derivată DTG

Deoarece utilizarea în scopuri analitice a celor două curbe ar fi mai avantajoasă, s-au căutat alte procedee de exprimare a lor. Pentru înlăturarea inconvenientului amintit, Erdey şi Paulik (1954) au construit un dispozitiv de redare experimentală a curbei GT, numit derivator, (Fig. 11.5). Acest dispozitiv se bazează pe un sistem de inducţie magnetică, realizat prin înlocuirea braţului balanţei termice opus probei de cercetat printr-o bobină de inducţie cu un număr mare de spire. Bobina este aşezată în câmpul omogen al unor magneţi în formă de potcoavă şi este legată la un milivoltmetru foarte sensibil.

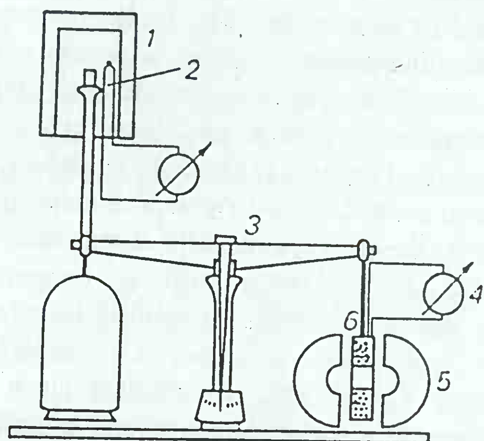


Fig. 11.5. Schema balanței de derivare a lui L. Erdey, F. Paulik și J. Paulik (1954): 1 – cuptorul; 2 termocuplul; 3 – balanța termică; 4 – galvanometrul; 5 – magnet permanent; 6 – bobină de inducție.

Cu acest derivator se pot determina modificările în greutate ale probei și derivata sa (viteza oscilațiilor balanței). Când balanța este în dezechilibru, bobina de inducție se mișcă, spirele ei întretaie liniile de forță ale magnetului și în bobină ia naștere un curent de inducție. Proporțional cu viteza de oscilație a balanței și a curentului produs, se poate înregistra curba DTG pe cale experimentală. Dispozitivul instrumental poate permite înregistrarea ambelor curbe care dau o imagine clară a modificărilor de greutate în funcție de temperatură.

Curbele diferențiale sau derivate ale modificărilor de greutate se aseamănă cu curbele obținute prin analiza termică diferențială, dar ele nu redau decât fenomenele termice cauzate de o modificare de greutate. Este posibil astfel să se distingă fenomenele termice cauzate de variațiile de greutate de cele care se datorează transformărilor de fază sau a altor reacții ce nu includ schimbări de greutate. Curba DTG, fiind derivata curbei GT, aria cuprinsă de efectele termice înregistrează exact schimbul de greutate care a avut loc. Prin intermediul acestor arii și a variațiilor de masă se pot face determinări cantitative.

11.7. Derivatografia termică

Derivatografia termică reprezintă o reunire a celor trei tehnici experimentale expuse anterior într-un ansamblu unitar. Această reuniune s-a născut din ideea că, folosirea în același timp și pe aceeași probă a celor trei tehnici instrumentale asigură identitatea completă a condițiilor de lucru, scurtând totodată timpul necesar unei analize. Prima instalație de acest gen a fost efectuată de Paulik și colaboratorii (Paulik et al., 1958) și a fost numită derivatograf, (Fig. 11.6).

Acest dispozitiv măsoară simultan temperatura probei, temperatura substanței termice inerte, temperatura cuptorului, diferența de temperatură dintre probă și substanța termică inertă în momentul când au loc transformări termice (curba DTA), modificarea greutății probei în funcție de temperatură (curba GT) și viteza modificărilor în greutate (curba DTG), în aceeași probă și unitate de timp.

Instalațiile cuplate cu cromatografie de gaze (gaztitrimetre) permit să se determine variațiile de greutate și prin cromatografia de gaze, să se studieze natura gazelor care se elimină în cursul încălzirii și să se determine procentual acești componenți.

Acest aparat funcționează complet automatizat și înregistrează pe o hârtie fotosensibilă cele 4 curbe, (Fig. 11.7). Hârtia fotosensibilă este plasată pe un tambur care se rotește continuu cu o viteză constantă în timp. Proba este plasată într-un creuzet (3), care este introdus în cuptor (1) și a cărui temperatură crește constant. Pe brațul balanței sunt dispuse două surse de lumină (7 și 8) care, cu ajutorul unor lentile, transmit semnalul luminos la hârtia fotografică plasată pe tambur. În acest fel se înregistrează curba TG. În cealaltă parte a balanței se găsește

o bobină de inducție (10), care este amplasată în câmpul unui magnet permanent (9). Câmpul de forță al magnetului induce în bobină un curent de inducție, a cărui tensiune este proporțională cu viteza de mișcare a balanței. Semnalul luminos al galvanometrului (11) imprimă pe hârtia fotografică curba DTG. De asemenea, aparatul măsoară și efectele termice datorate unor modificări fizico-chimice produse de energia termică în materialul de analizat. Creuzetul (3) în care este plasată proba de analizat este așezat pe un termocuplu, care atinge materialul de analizat.

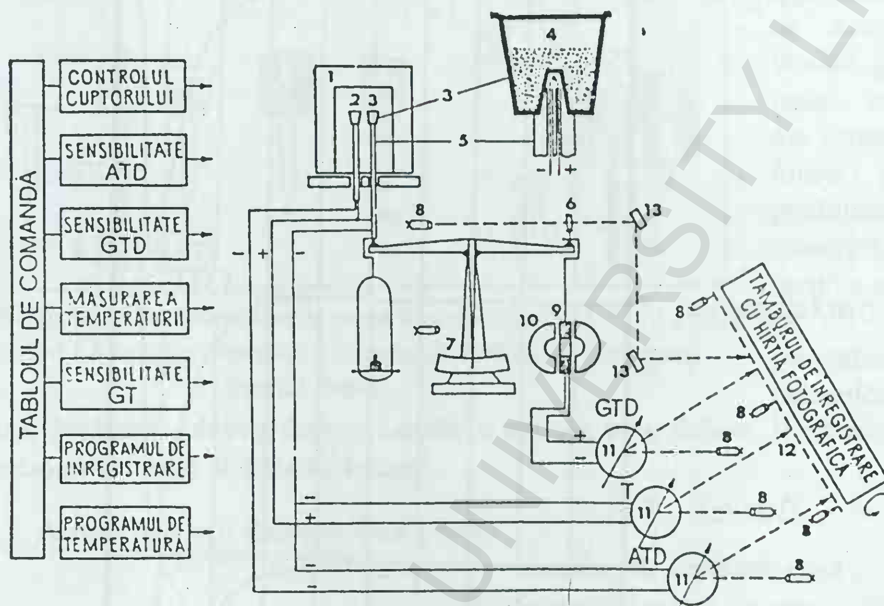


Fig. 11.6. Schema de principiu a derivatografului MOM, (din Todor D. N., 1972).

Al doilea termocuplu este introdus în alt creuzet și atinge în partea inferioară materialul termic inert. Cei doi poli ai termocuplelor sunt legați de un galvanometru cuplat cu o oglindă care va transmite un semnal luminos la hârtia foto și va înregistra curba DTA. Deoarece este necesar să se cunoască la ce temperaturi se produc efectele termice, trebuie trasată grafic și curba temperaturii (T). Între polii termocuplelor este introdus un alt galvanometru care, prin semnalul luminos trasează curba T. Pentru utilizarea curbei T va trebui trasată o scală a temperaturii. Scala temperaturii se trasează cu un dispozitiv special (13). Trasarea scalei de temperatură se poate realiza înainte sau după efectuarea analizei.

În acest fel se pot obține curbele termice pe o singură hârtie denumită derivatogramă, (Fig. 11.7). Pe această derivatogramă sunt trasate curbele DTA, DTG, T, TG. Pe baza lor se pot calcula temperatura la care se produc efectele termice, tipul efectului și pierderile de greutate înregistrate pe curba TG.

11.8. Factori ce influențează analiza termică

11.8.1. Natura și geometria creuzetelor

Locașul pentru probă este spațiul în care se introduce proba și substanța termică inertă. Locașul trebuie astfel construit ca dintr-o cantitate cât mai mică de probă să se obțină curbele termice maxime ușor de interpretat, (Fig. 11.8).

Materialele folosite sunt de natură ceramică și metalică. Materialele metalice sunt

nichelul, oţelul inoxidabil de temperatură ridicată, metale nobile (platina). Materialele ceramice utilizate sunt: alumina cu adaos de silice, argile arse, sticle rezistente la temperatură, grafit.

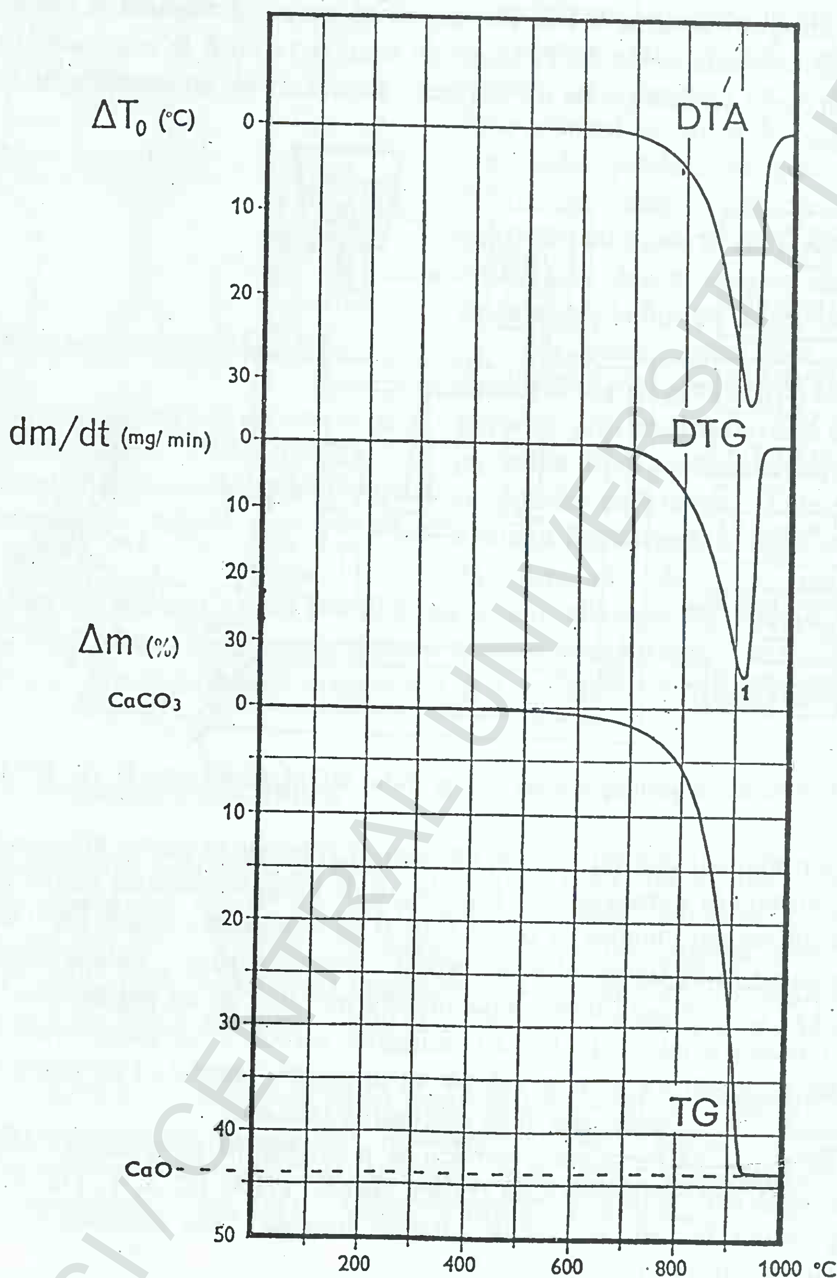


Fig. 11.7. Derivatograma calcitului, (după Liptay, 1971).

Locaşurile metalice sunt mai uşor de confecţionat, nu sunt poroase şi dau mici deviaţii ale fluxului de căldură, deci a liniei de bază DTA. Dar intensitatea efectelor termice tinde să fie mică datorită transferului de căldură prin pereţii lor şi între aceştia şi masa probei. Locaşurile ceramice dau efecte termice cu intensităţi mari deoarece transferul de căldură se produce încet. Structurile lor poroase pot influenţa forma efectelor termice sau pot să influenţeze proba când există un compus care se topeşte. Linia de bază DTA este greu de obţinut deoarece transferul

din interior spre exteriorul probei se face încet, datorită conductibilității scăzute a materialului ceramic.

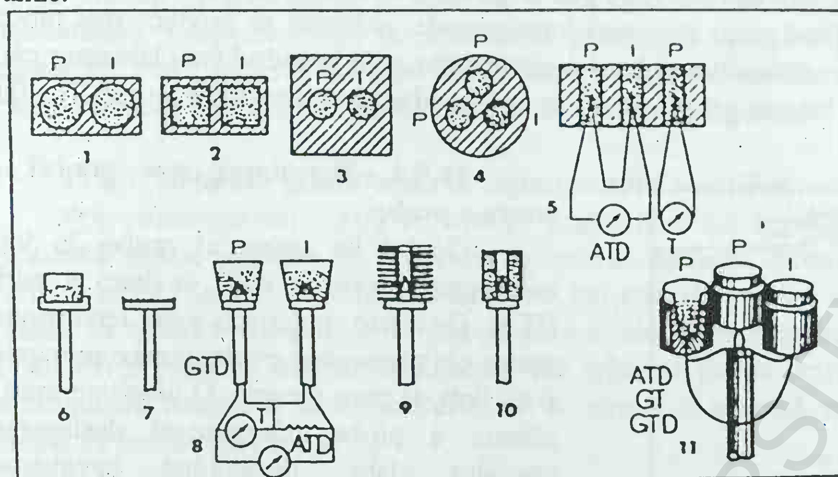


Fig. 11.8. Diferite tipuri de locaşe pentru probe în analiza termică: 1 – 5 locaşe tip blocuri; 6-11 locaşe tip creuzete; P – proba de analizat; I – substanța termică inertă.

Forma acestor locaşuri este de asemenea diferită, cea mai frecventă este cea de creuzete sau blocuri, primele din metal, iar celelalte din ceramică. Ca şi formă geometrică predomină cea cilindrică, dar în timp s-a observat că forma geometrică nu influențează analiza. Totuşi, dacă sunt subțiri şi înalte, reacțiile de oxidare sunt inhibate. În ultimul timp s-au generalizat locaşuri în formă de trunchi de con.

11.8.2. Acoperirea sau descoperirea probei

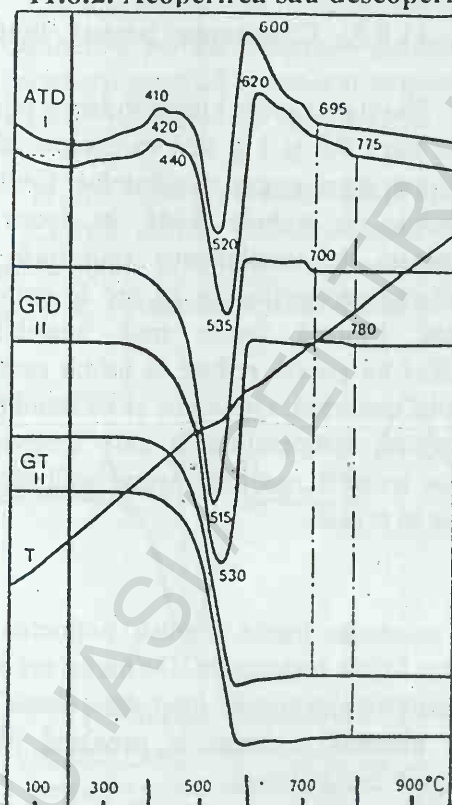


Fig. 11.9. Derivatogramele termice ale sideritului: 1 – proba descoperită; 2 – proba acoperită; (după Popa şi Todor, 1970).

Acoperirea are o influență considerabilă asupra începerii reacției, în special când există o schimbare în greutate, vârful reacției fiind deplasat, (Fig. 11.9). Reacțiile care sunt însoțite de o creştere în greutate, cum ar fi oxidările, pot fi inhibate prin acoperirea probei, deoarece pătrunderea oxigenului necesar reacției este greoaie, (Popa şi Todor, 1970). Totuşi, acoperirea poate proteja unele reacții violente în urma cărora o cantitate de probă ar ieşi afară din locaş. Este bine să se lucreze fără acoperirea probei pentru a nu influența admisia şi emisia gazelor şi a vaporilor de apă şi care, într-un sistem închis, ar suprima unele reacții şi ar denatura curbele termice.

11.8.3. Influența gradului de mojarare a probei

La alegerea gradului de mojarare a probei se iau în considerare doi factori: mărimea granulelor naturale de probă supuse analizei şi mărimea la care trebuie adusă proba prin mojarare. Probele fin mojarate dau efecte la care maximul de temperatură este mai mic

decât la probele cu granulaţie mai mare, (Carthew 1955). În cazul în care avem reacţii de oxidare, cu cât granulaţia este mai mare, cu atât oxidarea are loc într-un interval mai strâns de temperatură, deoarece, fiind spaţii mai mari între granule, oxidarea se produce mai repede, (Fig. 11.10). Pentru o corelaţie cât mai bună a rezultatelor, atât în cadrul unui laborator cât şi cu alte laboratoare, este bine ca gradul de mojarare al probei să se încadreze între 0,01 - 0,02 mm în diametru.

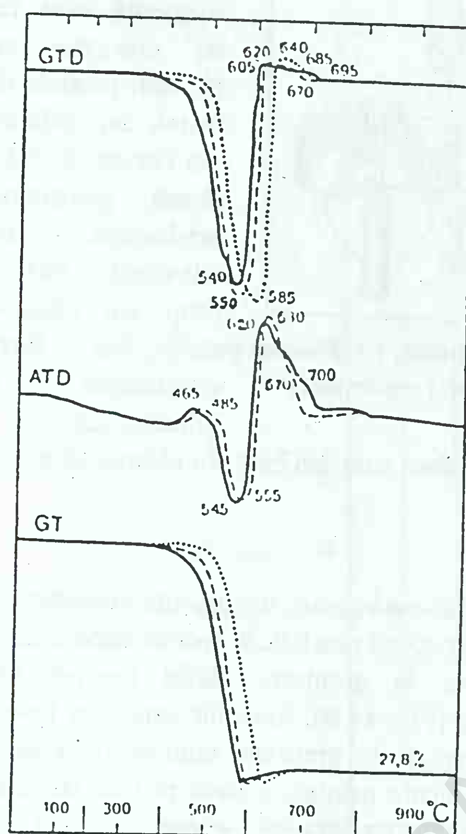


Fig. 11.10. Variaţia efectelor termice în funcţie de granulaţie a unei probe de siderit:
----probă mojarată grosier;
—— probă mojarată fin;
······· probă sub formă de bloc;
(Todor D. N., 1972).

11.8.4. Densitatea sau gradul de tasare a probei

Gradul de tasare al probei în locaş influenţează devierea liniei de bază a curbei DTA. O tasare puternică este recomandată pentru obţinerea unor efecte termice pronunţate şi cu linia de zero dreaptă. O densitate mică, o afânare a probei, favorizează desfăşurarea reacţiilor slabe, denaturând înregistrarea curbelor termice. În cazul în care se analizează complecşi metalici cu molecule mari, în structura acestora intrând reactivi organici, probele trebuie tasate sau presate pentru a nu ieşi afară din locaş, deoarece acestea îşi măresc mult volumul.

11.8.5. Cantitatea probei luată în lucru

Greutatea probei luate în lucru poate să varieze între 0,2 şi 1 g fără ca aceasta să aibă efecte prea mari asupra rezultatelor. Cantitatea de probă ce trebuie luată în lucru este determinată de sensibilitatea aparaturii şi de intensitatea proceselor ce au loc în materialul cercetat. Mărind foarte mult sensibilitatea instalaţiei nu putem reduce la infinit cantitatea de probă analizată. Greutatea şi volumul probei influenţează temperatura la care începe şi la care se termină reacţiile, având influenţă mai mică asupra fenomenelor fizice şi chimice ce se produc în probă.

11.8.6. Substanţa termică inertă

În analiza termică se folosesc mai multe substanţe inerte. Pentru obţinerea unor rezultate corecte alegerea substanţei termice inerte este foarte importantă. De multe ori acestui fapt i se dă o importanţă minoră. Prima cerinţă a materialului termic inert este aceea că nu trebuie să dea efecte termice proprii. Oxidul de aluminiu calcinat în prealabil până la temperatura de 1400°C este substanţa inertă cea mai mult întrebuinţată.

De asemenea, se poate utiliza ca şi substanţă termică inertă caolinitul calcinat la 1200°C. Nu se recomandă utilizarea substanţei de analizat calcinată ca şi substanţă termică inertă. Deviaţiile de la linia de bază DTA sunt cauzate de conductibilitatea termică diferită a

materialului inert față de cea a probei de cercetat. Cele mai bune materiale inerte sunt acelea care au aceeași conductivitate termică ca și cea a materialului cercetat și să aibă aceeași granulometrie. Când cantitatea de probă este prea mică sau când se obțin efecte termice exagerat de mari, pe care sistemul nu le poate înregistra, atunci proba se poate dilua cu substanță termică inertă. Amestecul trebuie să fie perfect omogenizat.

11.8.7. Acțiunea atmosferei din cuptor asupra reacțiilor

Prin atmosfera din cuptor se înțelege spațiul liber din interiorul cuptorului în care se acumulează gazele rezultate din procesele cauzate de încălzire. Acest spațiu este o atmosferă mereu variabilă. La început este mai ambiantă sau cum dorim să o creăm, dar pe parcursul încălzirii își schimbă compoziția în funcție de reacțiile chimice ce au loc în probă. Variația compoziției și presiunii atmosferei în cuptor are influență asupra determinărilor. Ca urmare a descompunerii termice a unui mineral există în cuptor o anumită presiune de gaze numită presiune de descompunere.

11.9. Interpretarea curbelor termice

Curbele termice pot fi interpretate din mai multe puncte de vedere:

- analitic;
- termodinamic;
- cinetic;

Curbele realizate în urma analizei pot da informații în vederea identificării mineralelor și date cantitative privind proporția participării compușilor minerali în amestecuri sau valorile unor parametri esențiali ai analizei termice. În continuare ne vom ocupa numai de interpretarea analitică a curbelor termice care poate fi calitativă și cantitativă.

11.9.1. Interpretarea calitativă a curbei DTA

Curbele termice nu indică numai efectele termice ale reacțiilor chimice, ci și modificările pe care le suferă un compus sub acțiunea energiei termice. La interpretarea curbei DTA este necesar să se stabilească semnul efectului termic, adică endotermic sau exotermic, (Fig. 11.11).

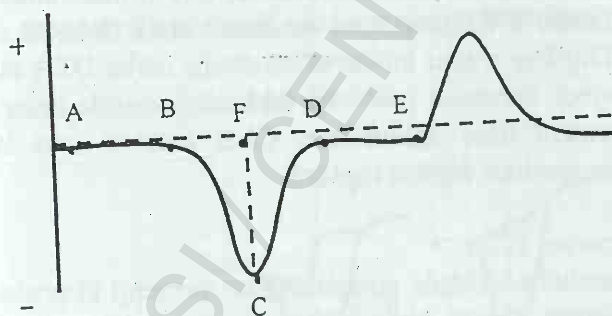


Fig. 11.11. Stabilirea semnului efectului termic.
semnul + proces exotermic;
semnul – proces endotermic.

Sectoarele AB și DE reprezintă linia de bază și de-a lungul căreia nu se produce nici o reacție, încălzirea se realizează cu aceeași viteză. Linia BCD se numește pic. Punctul B este startul picului, iar D sfârșitul picului, CF înălțimea, BD lățimea, iar BCDF reprezintă suprafața acestuia. Intensitatea efectului termic reprezentat de picul respectiv se apreciază printr-o scară cu 7 gradații: foarte puternic, puternic, puternic spre mediu, mediu, mediu slab, slab.

Ascuțimea picului nu este un atribut absolut deoarece un pic ascuțit poate fi convertit într-unul mai larg prin atenuarea axei timpului și temperaturii. Această caracteristică este recomandată de unii autori prin considerarea unghiului picului care este unghiul delimitat de 2 tangente la laturile curbei.

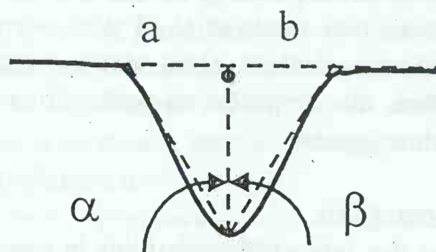


Fig. 11.12. Schema unui pic pentru determinarea raportului pantei.

Măsurarea simetriei picului se efectuează printr-o operaţie denumită „slope ratio = raportul pantei". Se duc 2 tangente interioare picului, iar de pe direcţia liniei de bază se coboară o bisectoare în unghiul obţinut de cele două tangente, (Fig. 11.12). Unghiurile bisectate se notează cu α şi β, iar distanţele lor corespunzătoare pe linia de bază cu a şi b. Simetria picului este dată de raportul $\frac{tg\alpha}{tg\beta}$ sau $\frac{a}{b}$.

Un raport simetric va da valori egale cu unitatea.

De asemenea, trebuie determinate temperaturile caracteristice fiecărui efect termic în parte. La stabilirea temperaturii unui efect se iau în consideraţie trei valori şi anume:

- temperatura de vârf a efectului;
- temperaturile celor două baze de început şi sfârşit.

Se duce o perpendiculară din vârful picului pe curba de temperatură, (Fig. 11.19). Din acest punct se proiectează o perpendiculară pe ordonată şi se citeşte temperatura. Punctul de început al efectului este punctul în care o dreaptă coborâtă sub un unghi de 45° de pe linia de bază şi este tangentă la inflexiunea picului. La fel se determină şi punctul de sfârşit al picului. Pentru aceste puncte se determină temperatura caracteristică.

Valorile obţinute se compară cu datele obţinute pe proba etalon sau în lipsa acestora, cu datele existente în literatura de specialitate. Curbele DTA se pot determina cu precizie numai pentru temperaturile caracteristice din vârful picului, pe când cele de început şi de sfârşit se pot determina numai cu aproximaţie. În literatură există cartoteci pentru obţinerea rapidă de informaţii în scopul identificării unor minerale necunoscute pe baza comportamentelor termice. În cartotecă este trecută denumirea mineralului, formula, domeniile de temperatură a celor două efecte mai puternice, T(-) - temperatura pentru pic endotermic, T(+) - temperatura pentru pic exotermic, S - suprafaţa. Marginea de sus a cartelei este perforată astfel încât poate fi sortată după cele două efecte mai puternice. Sortarea se poate realiza manual şi automat.

Linia de bază în tot domeniul de temperatură, utilizat în analiza termică ar trebui să fie o linie dreaptă orizontală, dar nu întotdeauna se poate realiza o simetrie termică a instalaţiei. Devierea liniei de bază se produce şi în cazul în care conductibilitatea termică a mineralului analizat diferă de cea a materialului inert. Pentru a înlătura acest neajuns trebuie folosită o substanţă termică cu aceeaşi conductivitate. După ce a avut loc un efect termic curba DTA nu mai revine pe acelaşi nivel ca şi înainte de efect, deoarece proba îşi schimbă însuşirile fizice. Devierea se poate produce şi datorită formării unor aglomerate. Când acestea apar la temperaturi mai mari, devierea liniei de bază se produce după o ruptură.

11.9.2. Interpretarea cantitativă a curbei DTA

Scopul acestei interpretări este de a stabili cantităţile componenţilor prezenţi în proba cercetată. S-a căutat să se găsească o legătură directă între înălţimea efectului termic şi cantitatea componentului care a dat acest efect prin relaţia:

$$S = KQ \qquad (11.6)$$

Unde: S - suprafaţa efectului termic BFCE, (Fig. 11.13);

Q - cantitatea de căldură absorbită;

K - factor de proporţionalitate, care depinde de foarte multe condiţii şi nu i s-a

putut da o interpretare riguros matematică. Acesta depinde de:

- conductivitatea termică;
- capacitatea calorică;
- forma şi gradul de dispersie a probei;
- raportul de căldură de schimb între probă şi mediul ambiant din cuptor.

A B E C D

F

Fig. 11.13. Suprafaţa efectului termic.

Suprafaţa efectului termic S depinde de următorii parametri fundamentali:

- căldura de reacţie (Q) pe unitatea de masă exprimată în cal. g^{-1};
- masa probei (m), exprimată în grame;
- conductibilitatea termică (h) a probei în cal.$^{\circ}C^{-1}$ cm^{-1};
- coeficientul de formă (g) al locaşului pentru probă: $S = g \cdot \frac{Qm}{h}$ (11.7)

Cel mai frecvent se utilizează metoda curbelor etalon. Acestea se obţin dintr-o probă curată prin diluare cu Al_2O_3 într-un interval de concentraţii care să cuprindă şi concentraţia componentului urmărit din probă. Se măsoară suprafaţa curbelor termice a probelor etalon şi valorile obţinute se trec pe un grafic unde, pe abscisă este marcată suprafaţa în mm^2 şi pe ordonată concentraţia probelor etalon. Se analizează proba necunoscută, se măsoară suprafaţa efectului termic şi prin raportarea la graficul de etalonare se obţine concentraţia în componentul respectiv, (Fig. 11.14).

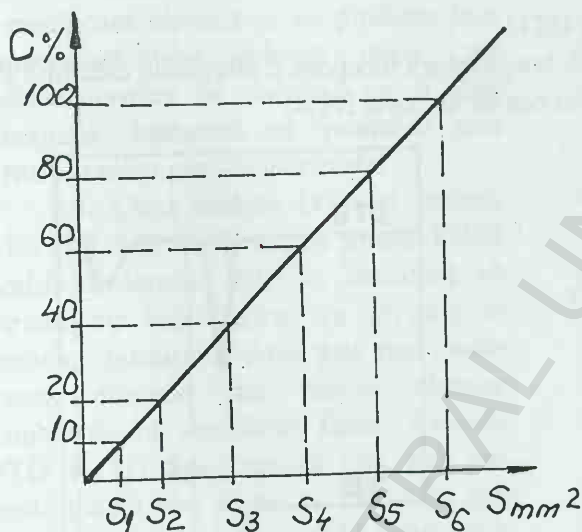


Fig. 11.14. Curba de etalonare pentru determinări cantitative.

Delimitarea suprafeţei efectului termic se face prin construcţie. În figura 11.15 sunt exemplificate câteva procedee de separare a suprafeţei picului.

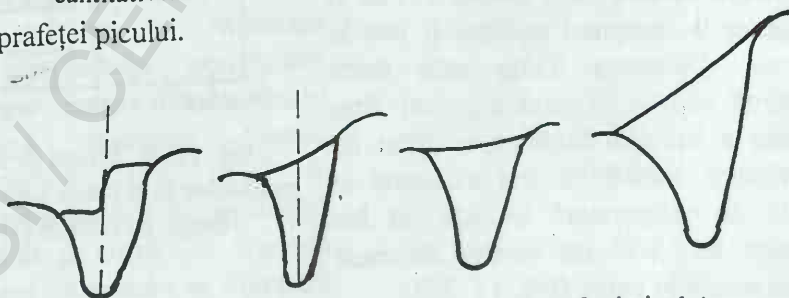


Fig. 11.15 Diverse moduri de separare a suprafeţei picului.

Măsurarea suprafeţei efectului termic se face prin trei procedee:

- planimetrarea suprafeţei;
- copierea pe coli sau hârtie de calc şi cântărirea acestora;

- utilizarea unor diagrame etalon care, prin suprapunere peste efectul termic sunt înglobate în aria acestora şi se obţine direct concentraţia, (Fig. 11.16).

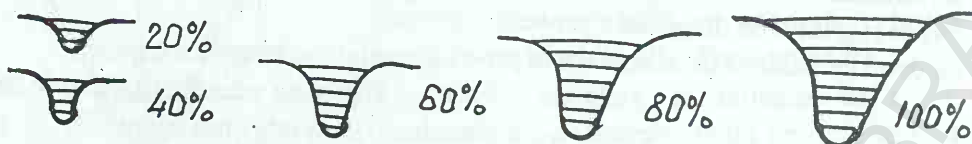


Fig. 11.16. Set de efecte termice etalon pentru determinări cantitative.

Suprafaţa unui efect este foarte greu de determinat când peste acesta s-a suprapus parţial suprafaţa altui efect termic, care s-a produs aproape simultan, ca urmare a altor modificări fizico-chimice.

Determinările cantitative a unui compus pe suprafaţa efectelor termice pe baza curbei DTA dau uneori erori relativ mari şi atunci aceste interpretări furnizează date cantitative orientative.

11.9.3. Interpretarea curbelor TG şi DTG

Determinarea semnului efectului termic, temperaturii începerii şi sfârşitului efectului şi a suprafeţei picului pe curba DTG este identică cu cea de la curba DTA.

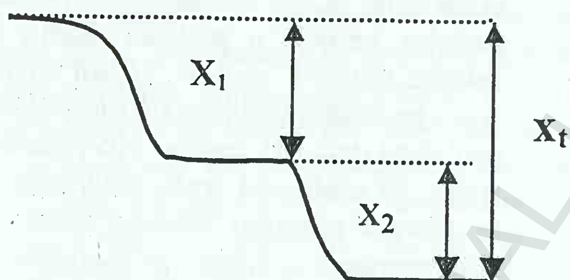


Fig. 11.17. Pierderile de masă specifice reacţiilor chimice: xt – înălţimea pierderii totale; x_1 şi x_2 – înălţimea pierderilor parţiale.

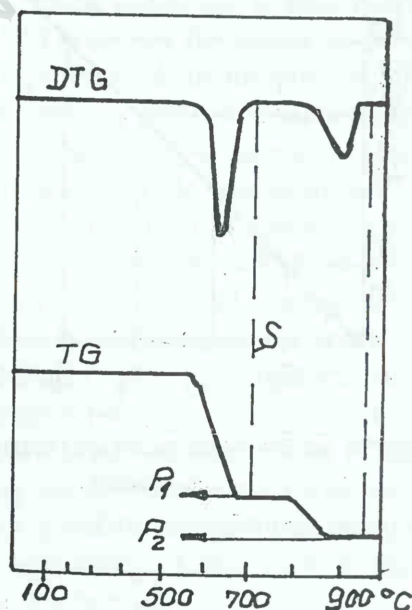


Fig. 11.18. Modul de delimitare a pierderilor în greutate a probei cauzate de reacţii, pe curbele DTG şi TG.

Interpretarea cantitativă a curbei TG ar fi simplă, o cântărire la începutul analizei şi una la sfârşitul acesteia. Diferenţa dintre cele două cântăriri reprezintă variaţia de masă a probei. Prin măsurarea liniară a înălţimii totale a variaţiei de masă şi repartizarea acestei înălţimi măsurate la diferite domenii de temperatură în care au loc procesele chimice, se calculează variaţia de masă specifică fiecărei reacţii în parte, (Fig. 11. 17).

Pierderea parţială p_I (g) este:

$$p_1 = \frac{x_1 \cdot pt}{xt}$$

(11.8), în care pt este pierderea totală în grame.

Acest calcul este posibil numai în cazul în care probele au o constantă în greutate între

diferitele reacţii. Calculul pierderilor parţiale se poate realiza prin intermediul riglei speciale sau a liniaţiei diagramei şi a sensibilităţii curbei TG. Delimitarea pierderii unei reacţii se face astfel, (Fig. 11.18):

A. Pe curba TG pierderea specifică unei reacţii începe din mijlocul unei linii drepte sau începutul curbei şi până la mijlocul următoarei linii drepte.

B. Unei pierderi pe curba TG trebuie să-i corespundă un efect termic pe curba DTG. Se citeşte direct pe diagramă câte grame au prima şi a doua pierdere.

Ţinând cont şi de cantitatea iniţială de probă se poate calcula pierderea în procente, prin regula de trei simplă.

11.9.4. Interpretarea concomitentă a curbelor DTA, DTG şi TG

La interpretarea concomitentă a curbelor termice pot fi deosebite trei cazuri şi anume:

1. Când sunt înregistrate modificări numai pe curba DTA, în timp ce curbele DTG şi TG nu indică nici o modificare, atunci proba a suferit numai transformări fizice şi reacţii chimice fără modificare de greutate.

2. Când toate cele trei curbe arată o modificare chimică ce se produce la o temperatură bine definită, după care curbele termice se prezintă ca o linie orizontală, înseamnă că produsul nou format în urma reacţiei este stabil.

3. Când curbele DTA şi curbele DTG şi TG sunt diferite, ca formă, indică modificări termice diferite, înseamnă că acestea au luat naştere ca rezultat al efectelor termice a două sau mai multe reacţii chimice sau reacţii chimice combinate cu modificări fizice. Curbele DTG şi TG înregistrează una sau mai multe reacţii, dar numai pe cele care dau modificări de greutate pe când curba DTA înregistrează suma totală a reacţiilor chimice şi transformărilor fizice.

Curbele termice se utilizează frecvent la identificarea compuşilor naturali şi artificiali. Aceste determinări se efectuează după separarea tuturor efectelor pe curbele DTA, DTG, şi determinarea temperaturilor şi pierderilor parţiale şi totale de pe curba TG. Curbele termice ale probei examinate se compară cu curbele etalon ale materialului respectiv.

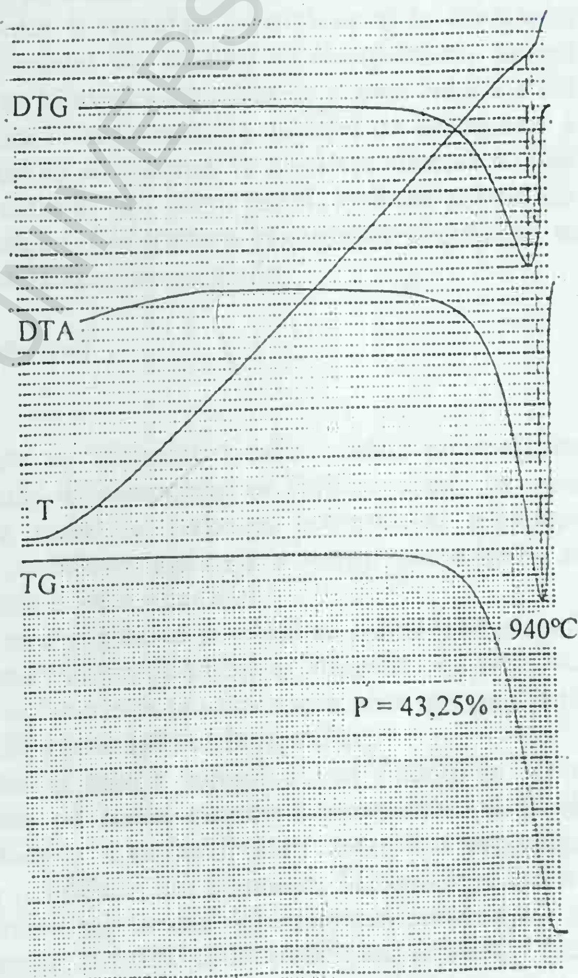


Fig. 11.19. Diagrama termică a unei probe de calcit.

Pentru exemplificare vom utiliza o probă de calcit, (Fig. 11.19). Din această diagramă se observă că există un singur efect termic de tip endotermic înregistrat pe curba DTA şi DTG la temperatura de 940°C şi căruia îi

corespunde o pierdere de greutate pe curba TG de 43,25%. Acest efect se datorează descompunerii calcitului şi pierderii de CO_2. Din compararea acestei diagrame cu diagrama etalon din figura 11.7 se observă o bună corespondenţă cu calcitul etalon în ceea ce priveşte efectele termice şi pierderile, demonstrând existenţa calcitului în proba din figura 11.19.

Capitolul 12. DETERMINAREA CARACTERISTICILOR ELECTRICE ŞI MAGNETICE ALE MINERALELOR

Însuşirile electrice ale suprafeţei mineralelor influenţează în mod deosebit preparabilitatea mineralelor. În mediu lichid la suprafaţa mineralelor se formează un strat electric ca urmare a trecerii în soluţie a caţionilor metalelor, cationilor sau anionilor sărurilor, ionilor de H^+ sau OH^- de pe suprafeţele hidratate ale oxizilor, precum şi ca rezultat al adsorbţiei cationilor ori anionilor ce se află în soluţie.

Deosebim potenţialul de electrod (E) şi potenţialul electrocinetic (ζ), studiul cărora permite precizarea desfăşurării proceselor chimice la suprafaţa mineralelor şi în apropierea acestora, adică în stratul dublu electric. Potenţialul de electrod şi electrocinetic se pot determina prin mai multe metode. Determinarea însuşirilor electrofizice a unor minerale din grupa sulfurilor, sulfosărurilor permite aprecierea în unele cazuri a direcţiei de desfăşurare a reacţiilor de suprafaţă. Conductibilitatea determinată de electroni la suprafaţa mineralului face să treacă mai uşor în soluţie electronii, iar în cazul în care avem goluri, ionii din soluţie vor ceda mai uşor electronii către suprafaţa mineralului. Concentraţia electronilor şi golurilor se determină prin măsurarea conductibilităţii şi potenţialului termoelectric.

12.1. Determinarea potenţialului de electrod

12.1.1. Generalităţi

Determinarea potenţialului de electrod se utilizează pentru studiul proprietăţilor suprafeţelor mineralelor, care prezintă proprietăţi de semiconductor (sulfuri, oxizi). În cazul soluţiei care conţine ioni diferiţi de cei ai metalului, valoarea potenţialului suprafeţei mineralului depinde de starea suprafeţei. O modificare esenţială a valorii potenţialului se poate realiza numai în cazul unei schimbări vizibile a stării suprafeţei.

Potenţialul de suprafaţă al mineralului care se găseşte în soluţii ce conţin ionii proprii, puţin solubili, este reversibil şi depinde de concentraţia cationilor şi anionilor. În acest caz prezenţa unor cantităţi mici de ioni produşi prin disocierea sau dizolvarea unor compuşi puţin solubili, poate produce o schimbare considerabilă a potenţialului de suprafaţă.

Valoarea potenţialului de electrod dintr-o soluţie conţinând ioni diferiţi de cei ai mineralului, este determinată în special numai de starea suprafeţei mineralului. Acţiunea mineralului cu apa şi ionii din soluţie, conduce la schimbarea stării electrice a suprafeţei, determinat prin potenţialul electrochimic sau potenţialul electrocinetic. Mineralul se încarcă electric fie ca urmare a trecerii în soluţie a ionilor săi, fie datorită adsorbţiei preferenţiale pe mineral a unor ioni cu o anumită sarcină electrică, formând astfel potenţialul suprafeţei fazei solide în raport cu cea lichidă. Valoarea şi mărimea potenţialului de electrod mineral mai poate fi modificată şi de adsorbţia reactivilor colectori pe suprafaţa acestuia sau prin modificarea stării suprafeţei ca urmare a oxidării acestuia. De asemenea pH-ul soluţiei influenţează în mod direct valoarea potenţialului de suprafaţă. Cunoscându-se relaţia dintre

adsorbţia şi potenţialul de electrod, poate fi determinată flotabilitatea unui mineral la diverse valori ale pH-ului.

12.1.2. Realizarea electrozilor minerali de sulfuri şi modul de lucru

Realizarea electrozilor minerali va trebui efectuată cu monominerale (galenă, blendă, calcopirită, pirită). Mineralul ales se fixează la capătul unui tub de sticlă, (Fig. 12.1), în aşa fel încât partea inferioară a cristalului să rămână neizolată din punct de vedere electric, dar să fie perfect izolată din exterior.

În loc de monominerale pot fi utilizate fracţii fine de cristale, din care se obţine o pastilă prin presare. Potenţialul unui mineral se poate măsura în raport cu un electrod de referinţă de Ag sau AgCl. Electrozii se introduc în soluţia de electrolit aflată într-o continuă agitare. Valoarea potenţialului este dată în mV. În general valoarea potenţialului de electrod indiferent de mineralul (materialul) cercetat scade cu creşterea pH-ului, pe seama scăderii concentraţiei ionilor de hidrogen (H^+), în favoarea creşterii concentraţiei de ioni (OH^-).

Perechea de electrozi minerali şi de referinţă se inversează în soluţia de cercetat aflată sub agitarea unui agitator magnetic şi se notează valorile de potenţial afişate de un milivoltmetru la intervale de 30". Se iau în considerare valorile la care diferenţele dintre două citiri au fost minime. Echilibrul se poate realiza după 3-5 minute. Dacă se compară ordinea modificărilor potenţialului de electrod la sulfuri comune valoarea negativă a potenţialului creşte de la pirită la galenă şi calcopirită.

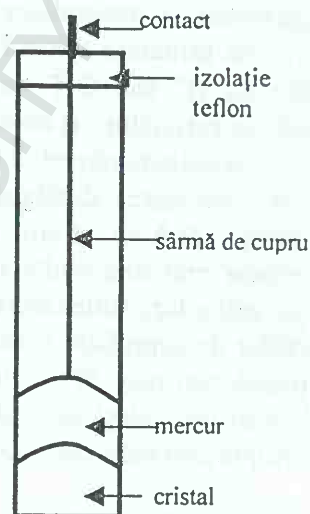


Fig. 12.1. Electrod de sulfuri pentru determinarea potenţialului de electrod.

12.2. Potenţialul electrocinetic

12.2.1. Generalităţi

La interfaţa sistemelor eterogene apar diferenţe de potenţial între cele două faze, care în cazul sistemelor solid-lichid se numeşte potenţial de electrod (ε). În cazul sistemului solid-lichid potenţialul de electrod apare indiferent de natura fazei solide (conductor, semiconductor sau neconductor), dacă faza lichidă conţine ioni. Apariţia potenţialului electrocinetic în funcţie de natura electrică a fazei solide se datoreşte unor procese fundamental diferite şi anume:

- în cazul conductorilor (metale şi unele semimetale) apare în urma unui proces de schimb ionic între cele două faze;
- în cazul neconductorilor în urma unui proces de adsorbţie ionică pe interfaţă;
- în cazul unor semiconductori cum sunt sulfurile, au loc ambele fenomene, schimbul ionic fiind hotărâtor.

Diferenţa de potenţial determină apariţia stratului dublu electric la interfaţă. Primul caz este al metalelor care în contact cu faza apoasă cedează ioni pozitivi şi se încarcă negativ. Ionii pozitivi prin forţe electrostatice se vor lega de interfaţă, echilibrând surplusul de sarcini negative (-) ale interfeţei, formând stratul fix din stratul dublu electric. Restul ionilor (+), se vor situa în apropierea interfeţei, într-un aranjament difuz, formând stratul difuz. Faţă de

lățimea x a stratului fix, (Fig. 12.2), stratul difuz are dimensiuni mai mari și care depind în primul rând de puterea ionică a soluției.

Cazul 2 prezintă formarea stratului dublu electric prin adsorbție. Stratul fix se formează prin adsorbția ionilor negativi, iar stratul difuz este format dintr-un număr corespunzător de ioni pozitivi. Potențialul de electrod (ε) este f(x) unde x este grosimea stratului fix. Între faza lichidă și solidă potențialul de electrod este reprezentat de două căderi de potențial Ψ și ζ adică:

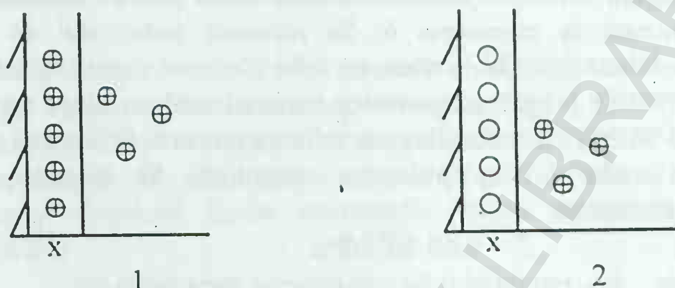


Fig. 12.2. Formarea stratul dublu electric.

$$\varepsilon = \zeta + \Psi \qquad (12.1)$$

unde ζ este căderea de potențial pentru stratul difuz numit și potențial electrocinetic sau potențial zeta (ζ). Dacă căderea de potențial are loc în interiorul stratului fix atunci $\varepsilon = \Psi$, iar $\zeta = 0$. Rezultă că potențialul zeta depinde de dimensiunile stratului difuz, care depind la rândul lor de puterea ionică a soluției.

Semnul potențialului zeta este determinat de sarcina electrostatică a suprafeței sau de sarcina electrostatică a stratului fix în cazul adsorbanților. În cazul în care capacitatea de adsorbție a celor doi ioni (+) și (-) este aproape egală, pot să apară straturi triple electrice și fenomenul inversării semnului potențialului zeta.

12.2.2. Potențialul electrocinetic (zeta)

Măsurarea potențialului electrocinetic ridică probleme deoarece se manifestă numai în condiții dinamice, la deplasarea relativă a celor două faze. În momentul deplasării fazei solide față de faza lichidă sau invers, stratul difuz se dezorganizează, între faza solidă și lichidă se manifestă o diferență de potențial electrocinetic sau potențial zeta.

Fenomenul este reversibil, în sensul că sub influența unei diferențe de potențial aplicat unui sistem eterogen solid lichid fazele se vor deplasa astfel:

- migrarea electrostatică a sistemelor coloidale (unele soluri), când migrează faza solidă;
- migrarea electroosmotică a fazei lichide în straturi poroase, când migrează faza lichidă.

În legătură cu potențialul zeta se mai remarcă următoarele:

- se manifestă în urma distrugerii stratului difuz la o distanță de suprafață x=δ, datorită deplasării fazelor, dar nu depinde de viteza de deplasare;
- caracterizează dimensiunile și structura stratului difuz;
- dispare în soluții concentrate și are valori maxime în soluții diluate;
- are valori sub 0,1 volți;
- schimbarea polarității determină inversarea direcției migrării fazelor și invers;
- colectorii fiind reactivi ionici, determină structura stratului dublu electric și a stratului difuz;
- stratul de adsorbție a reactivilor colectori cuprinde stratul dublu electric, determinarea lui zeta permite studierea caracterului electrostatic a stratului de adsorbție a colectorilor.

12.2.3. Măsurarea lui zeta prin metoda potențialului de curgere

Schema unei instalații pentru determinarea potențialului electrocinetic este prezentată în figura 12.3. Se presează lichidul din A și B cu aer comprimat sau azot, cu o presiune (P), măsurată la momentul 6. Se măsoară potențialul de curgere (E) pe milivoltmetru. Se inversează direcția de trecere a lichidului și se repetă măsurătoarea.

Se pregătește proba de material analizat, după care se prepară soluția de electrolit. Se lasă soluția cu proba timp de minimum o oră. Se încarcă aparatul se realizează determinări de mai multe ori cu polaritate schimbată. Se schimbă concentrația soluției și se repetă determinările.

$$\zeta = 9{,}69 \cdot 10^4 E/P \cdot \lambda \qquad (12.2)$$

unde E – potențialul de curgere este măsurat în mV.

P – presiunea de lucru în mm coloană de Hg observat pe manometru 6.

λ – conductibilitatea specifică soluției în ohmi cm^{-1}, care se determină separat.

Pentru vehicularea lichidului peste stratul de mineral aflat între două diafragme este necesară o sursă de gaz sub presiune de cel puțin 4 bari. Dacă volumul celulei de măsurare este mare este nevoie de o cantitate mai mare de mineral. Pentru încărcarea celulei din figură sunt necesare 160-180g de galenă. Acest aparat este greu de manevrat, de încărcat, de demontat, de descărcat și de spălat.

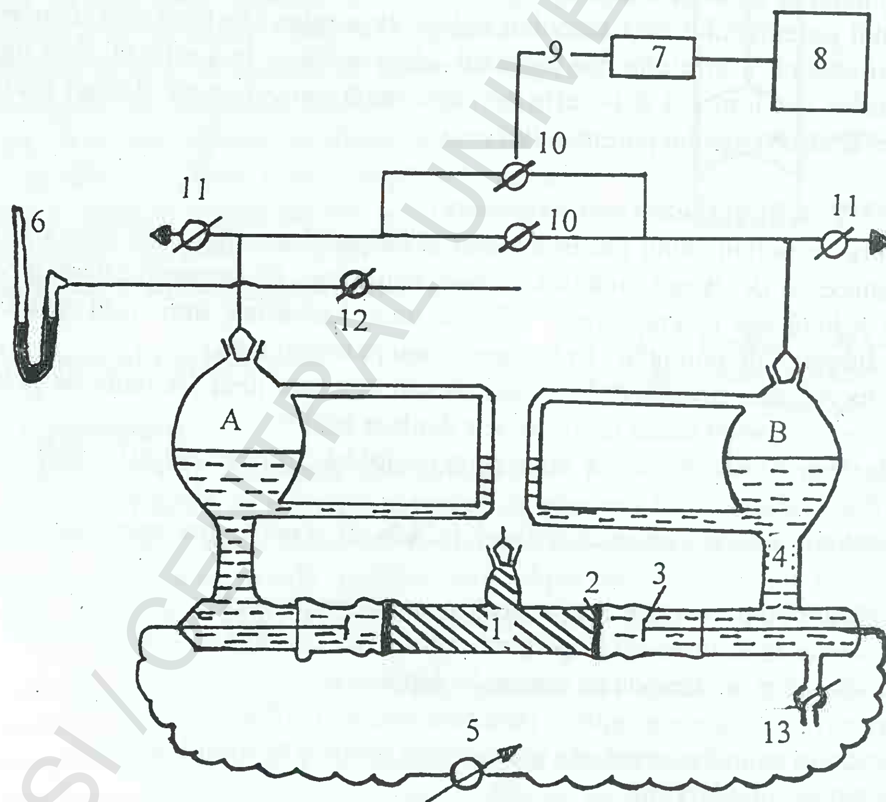


Fig. 12.3. Schema instalației pentru determinarea potențialului electrocinetic zeta: 1. Stratul de pulbere de cercetat, 2. Diafragmă poroasă, 3. Electrod de platină, 4. Faza lichidă, 5. Milivoltmetru cu rezistență de intrare mare, 6. Manometru cu Hg, 7. Spălător de gaz, 8. Sursă de gaz comprimat, 9. Conducte de gaz comprimat, 10. Robinet cu trei căi pentru schimbarea direcției gazului, 11. Robinet cu două căi pentru reglarea presiunii gazului, 12. Robinet pentru închiderea manometrului, 13. Robinet pentru golirea lichidului din sistem.

Măsurătorile potențialului electrocinetic zeta permit aprecierea flotabilității mineralelor și studiul mecanismului de acțiune a reactivilor. Potențialul zeta posedă același semn cu cel al sarcinii suprafeței mineralului și are valoare nulă când sarcina de pe suprafața acestuia este nulă.

Prin stabilirea curbei variației potențialului electrocinetic pentru diferite condiții de lucru ce influențează starea suprafeței, se poate afla care este încărcarea electrică a acestuia când și în ce condiții se modifică aceasta. Dacă variația curbei potențialului electrocinetic a mineralelor se coroborează cu capacitatea de adsorbție a reactivilor de flotație și cu flotabilitatea mineralelor se pot trage concluzii foarte interesante asupra mecanismului flotației.

12.3. Determinarea susceptibilității magnetice

Magnetizarea indusă și remanentă sunt două componente ale magnetismului rocilor și minereurilor. Polarizarea normală în câmpul magnetic terestru a unei formațiuni cu susceptibilitate magnetică este o magnetizare indusă. În unele cazuri rocile și minereurile cu oxizii de fier păstrează o direcție de magnetizare veche care a rezistat la mișcările crustei terestre și care se numește magnetizare remanentă. Ea poate avea intensitate mare, altă direcție față de magnetizarea indusă, uneori mare și opusă, de o polarizare inversă.

Valoarea proprietății magnetice a rocilor și mineralelor din scoarța terestră este în funcție de conținutul lor în minerale paramagnetice și feromagnetice. Elementele considerate feromagnetice sunt următoarele: Fe, Ni, Co. Mineralele feromagnetice cele mai importante sunt magnetitul Fe_3O_4, pirotina hexagonală $Fe_{1-x}S$, ilmenitul $FeTiO_3$, hematitul Fe_2O_3, titanomagnetitul $TiO_2 \cdot Fe_3O_4$. Pirita FeS_2 este paramagnetică. Dintre toate mineralele feromagnetice, cel mai răspândit este magnetitul, care este prezent în multe roci din scoarța terestră și în special în minereurile de fier.

Mineralele feromagnetice se caracterizează prin susceptibilități magnetice mari și cu valori pozitive. Rocile și mineralele feromagnetice se magnetizează în momentul formării lor și păstrează direcția câmpului geomagnetic respectiv și care poate fi diferită de aceea a magnetizării induse a câmpului geomagnetic actual.

Susceptibilitatea magnetică reprezintă capacitatea unui mineral de a se magnetiza prin inducție când este supus acțiunii unui câmp magnetizant. Susceptibiltatea magnetică se exprimă în 10^{-6}uCGS (unități centimetru, grame, secundă) și prezintă variații foarte largi pentru unele minerale sau roci în natură. Valorile obținute pentru același tip de mineral sau rocă în diverse părți ale lumii, ajung până la diferențieri notabile.

Susceptibilitatea magnetică (χ) reprezintă raportul între intensitatea de magnetizare (I) și intensitatea câmpului magnetic (ϑ). Valorile teoretice a susceptibilității magnetice pentru unele minerale sunt următoarele:

- pirita 4 - $50 \cdot 10^{-6}$
- pirotina 6.000 – $80.000 \cdot 10^{-6}$
- magnetit 10.000 – $4.000.000 \cdot 10^{-6}$
- hematit 1.000 – $80.000 \cdot 10^{-6}$
- limonit 100 - $500 \cdot 10^{-6}$
- arsenopirită $3,3 \cdot 10^{-6}$
- piroluzit $27 \cdot 10^{-6}$
- siderit$\cdot 10^{-6}$
- ilmenit $113 \cdot 10^{-6}$

Un mineral introdus într-un câmp magnetic se magnetizează şi dacă în punctul în care se găseşte granulul, câmpul magnetic este neuniform, asupra mineralului va acţiona o forţă îndreptată în sensul în care creşte câmpul.

Susceptibilităţile magnetice ale diverselor minerale pot fi diferite între ele şi ca urmare forţele ce acţionează mineralele în câmpul unui separator magnetic au valori diferite. Pe aceste diferenţe între forţele cu care sunt acţionate granulele minerale cu susceptibilităţi diferite, se bazează separarea magnetică a substanţelor minerale.

Pentru a cunoaşte comportarea din punct de vedere magnetic a diverselor minerale şi eventuala posibilitate de aplicare a procedeelor de separare electromagnetică, este necesar să se determine susceptibilităţile magnetice ale mineralelor respective.

Ţinând seama de valorile lor mici, susceptibilităţile magnetice ale majorităţii mineralelor pot fi considerate constante, în limitele de variaţie ale câmpurile magnetice. Fac excepţie câteva minerale puternic magnetice cum sunt: magnetitul, ilmenitul, titano-magnetitul, hematitul, cromitul, la care variaţiile susceptibilităţii în raport cu intensitatea câmpului sunt mult mai mari.

Procedeele folosite pentru determinarea susceptibilităţii magnetice se bazează pe determinarea cu ajutorul unei balanţe a forţei cu care este acţionată proba de cercetat introdusă în câmpul unei bobine electromagnetice.

Principiul metodei constă în compararea forţelor ce acţionează asupra probei de cercetat şi asupra unei probe etalon cu susceptibilitate cunoscută.

Ca aparat se poate folosi o balanţă, iar pentru minerale cu susceptibilitate mică ar trebui utilizată o balanţă analitică, (Fig. 12.4). Instalaţia este formată dintr-o balanţă la care, la unul din platane este suspendat printr-un fir nemagnetic un balon de sticlă în care se introduce materialul de studiat. Câmpul magnetic este dat de o bobină deasupra căreia se găseşte un suport din material nemagnetic pe care se sprijină balonul cu substanţa de cercetat. Bobina este alimentată de la o sursă de curent continuu prin intermediul unui reostat cu care se poate varia intensitatea curentului care trece prin bobină. Pentru a elimina influenţa balanţei aceasta nu trebuie să aibă părţi magnetice.

Pentru determinare se utilizează întâi o substanţă etalon cu susceptibilitate magnetică cunoscută. Din aceasta se pune o cantitate de 0,2 – 2g în balonaşul de sticlă. Greutatea balonaşului cu material etalon se echilibrează cu greutăţi aşezate pe celălalt platan al balanţei. Lungimea firului trebuie aleasă în aşa fel încât la momentul de echilibru acul balanţei să fie la 0, iar balonul să fie în imediata apropiere a suportului fără să se sprijine pe el. După echilibrare se introduce curent în bobină şi se determină greutatea necesară despărţirii balonului cu material de

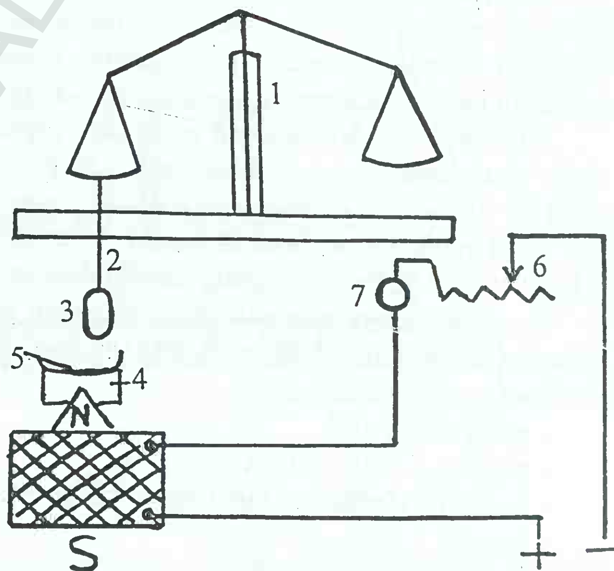


Fig. 12.4. Schema balanţei pentru determinarea susceptibilităţii magnetice, 1-balanţa, 2-fir, 3-balon de sticlă, 4-bobina, 5-suport nemetalic, 6-reostat, 7-ampermetru.

pe suportul bobinei. Forța necesară ridicării se determină pentru mai multe valori ale curentului ce trece prin bobină și care se reglează prin reostat. După ce s-au efectuat măsurătorile cu mineral etalon se repetă operația cu mineralul de cercetat.

Cantitatea de mineral ce va fi introdusă în balon va trebui să ocupe același volum ca și etalonul. Determinările se vor executa pentru același curent ca și la etalon. Cunoscând greutățile necesare desprinderii etalonului deci a forțelor magnetice a etalonului (Fet) și a mineralului (F) la aceeași intensitate de curent, valoarea K (χ a mineralului), susceptibilitatea magnetică a substanței utile este:

$$K(\chi)=\frac{Fc\gamma cGet}{Fet\gamma etGc}\chi^{\cdot}et \qquad (12.3)$$

Susceptibilitatea magnetică poate fi utilizată la determinarea unor minerale, care prezintă o asemenea proprietate. Aceasta reprezintă suportul în prepararea unor minereuri.

Bibliografie

Adler I. (1966), X-ray Emision Spectrography, Elsevier Publishing Company, Amsterdam / London / New York.

Alpert N. T., Kaser W. E., Szimanski H. I., (1964), IR Theory and Practics of Infrared spectroscopy, Plenum Press, New York.

Andrews K. W., Dyson D. J., Keown S. R., (1967), Interpretation of Electron Diffraction Pattern, Hilger and Watts, London.

Apostolescu R. E. (1982), Cristalografie, Mineralogie, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Avram M., Mateescu Gh. D., (1966), Spectrometria în infraroşu, aplicaţii în chimia organică, Editura Tehnică Bucureşti, 75 pag.

Becherescu D., Cristea V., Marx Fr., Menessy I., Winter Fr., (1977), Metode fizice în chimia silicaţilor, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică.

Bragg W. L., Bragg W. H. (1921), Rayons X et structure cristaline, Paris.

Carthew A., R., (1955), Quantitative estimation of Kaolinite by DTA, Amer. Min. 40, p. 107.

Casslet V. E., (1955), Problémes soulevés par la technique des spécimens et les opérathions au microscope électronique lorsqu'on désire obtenir une trés haute résolution, Toulouse, Colloques internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique, 4-8 aprilie 1955.

Castaing R., (1955), Etat actuel de la métallographie électronique par transmission directe, Toulouse, Colloques internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique, 4-8 aprilie 1955.

Codarcea Al. (1965), Mineralogie Vol. I Cristalografia, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Cordoş E., Manoliu C. (1984), Spectrometria de absorbţie şi fluorescenţă atomică, Editura Academiei R.S.R., Bucureşti.

Cullity B. D., (1978), Elements of X-Ray Diffraction, Second Edission, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts.

Deer W. A., Howie R. A., Zussman D., (1965), Rock forming minerals, Logmans, London.

Dumitrescu V. (1994), Analiza instrumentală. Metode spectrometrice. Ed. Univ. Bucureşti.

Dumitrescu V., Prodănescu Cristina (1998), Analiza instrumentală, aspecte teoretice şi practice ale fluorescenţei de radiaţii X, Ed. Universităţii din Bucureşti, 115 pag.

Dumitrescu V., Puşcaşu Cristina (1998), Analiza instrumentală, Tehnici spectrometrice cu plasmă cuplată inductiv, Ed. Universităţii din Bucureşti, 157 pag.

Erdey L., Paulik F., Paulik J. (1954), Differential thermogravimetri, Nature, 885 pag.

Garn P. D. (1965), Thermoanalytical methods of investigation, Academic Press, New York – London.

Goldstein J. I., Yakowitz H., (1977), Practical Scanning Electron Microscopy, New-York, Plenum Press.

Licea I., (1986), Fizica metalelor, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică Bucureşti.

Liptay G. (1971), Atlas of thermoanalytical curves, Akadémiai Kiadó, Budapest, 116 pag.

Luca C., Duca Al., Crişan I. Al., (1983), Chimie analitică şi analiză instrumentală, Edit. Didac. Ped. Bucureşti p. 264.

Luca E., Chiriac M., Strat M., Bărboiu V., (1985), Analiza structurală prin metode fizice vol 2., Edit. Academiei R. S. Romania, Bucureşti, 269 p.
Lupu I., Grigorescu Fl., Lupu L., (1986), Analiza instrumentală în metalurgie şi construcţii de maşini, Ed. Tehnică Bucureşti, 387 pag.
Matei L. (1988), Determinator pentru metode fizice de analiză a mineralelor şi rocilor, Tipografia Universităţii din Bucureşti.
Matei L (1990), Metode fizice de analiză a mineralelor şi rocilor – Determinarea compoziţiei chimice, Ed. Universităţii din Bucureşti, 203 pag.
Matei L., Constantinescu E., Cioran A., Crăciun C. (1986), Metode fizice de analiză a mineralelor şi rocilor, Caiet de lucrări practice, Ed. Universităţii din Bucureşti, 185 pag.
Miheev V. I., (1967), Rentgenometriceskij opredelitel mineralov, Izd. Naucina Moskva.
Moenke Horst (1962), Mineralspectren, Akademie – Verlag Berlin.
Moller K. D., Rorhschild W. G., (1971), Far Infrared Spectroscopy, S. S., Soland ed. John Wiley Sons Inc., New York.
Muresan, I., Ghergari, L., Bedelean, I. (1986): Determinator de minerale. I. Universitatea din Cluj-Napoca, Facultatea de Biologie, Geografie si Geologie.
Paulik F., Paulik J., Erdey L. (1958), Die Derivatograph, Z. Analyt. Chem., 3, 160, nr. 4.
Pinta M., (1980), Spectrometrie d'absorbtion atomique, vol. II Edition 2-eme, Masson Paris.
Popa Gr., Todor N. D., (1970), Determination of siderite and ankerite content by thermal analysis methods, Revue Roum. De Chimie 15, p. 589.
Popescu C. Gh., (1971), Determinator de minerale opace, Editura Tehnică Bucureşti.
Pumnea C., Dina I., Sorescu Fl., Dumitru M., Niculescu T. (1988), Tehnici de analiză fizico-chimică a materialelor metalice, Ed. Tehnică Bucureşti, 367 pag.
Rădulescu N., Slapciu G. (!972), Curs pentru pregătirea metrologilor autorizaţi, Inspectoratul de Metrologie, Editura Tehnică Bucureşti.
Schumann H., (1962), Metalurgie fizică, editura Tehnică, 315 pag.
Ştefănescu D., Grunwald B., (1965), Transmisia căldurii şi dinamica gazelor, Editura Didactică şi Pedagocică Bucureşti.
Todor D. N. (1972), Analiza termică a mineralelor, Editura Tehnică Bucureşti, 227 pagini.
Vezeanu P., Pătraşcu St., (1968), Măsurarea temperaturii în tehnică, Editura Tehnică Bucureşti.
Vlasov A. G., Florinskaia V. A. (1970), Infrakrasnîie spektrî şceloşcinăh silikatov, Izd. Himia, Leningrad.
Weiberg F., (1970), Tools and Techniques in Physical Metallurgy, New York, Ed. Marcel Dekker, Inc.
A.S.T.M. – X-ray Data File sets 1-5.
****Prospect de pirometru de radiaţie totală RAPIR-TERA 50 (1979).
****Prospect pentru Quotienten-Pyrometer (QP) Mewsbereich 1000 – 3000°C, Leybold – Heraeus, Hanau 1983).
**** Operator's instruction manuel Cs – 46 – carbon 8 sulfur LECO CORPORATION, St Joseph. M. I. 49085, U.S.A.
****Prospect pentru analizorul automat de imagini „Quantimet 720"
****Prospect microdurimetru Zeiss
****Prospect microsonda electronică "Jeol SuperProbe JCXA – 733"
****Prospect Derivatograph-C, MOM.

Tiparul executat la:
S.C. I.P.M.N. Baia Mare
Str. Dr. Victor Babeş nr.62
4800 Baia Mare
Tel. 276144

ISBN: 973-8133-55-6